

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012012 A1

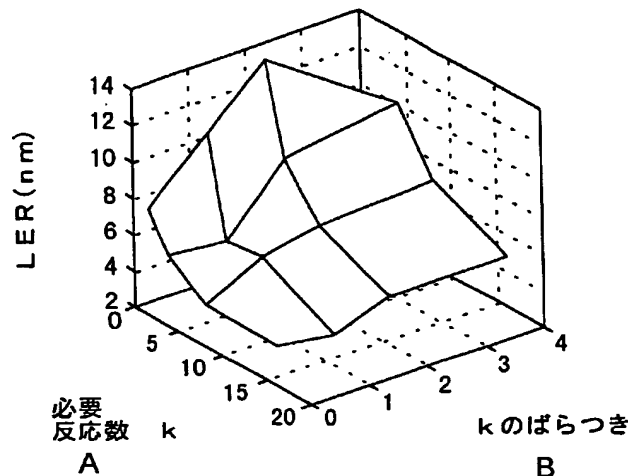
- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/039, 7/004,
H01L 21/3213, G03F 1/08, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007760
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010
東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 宏

(FUKUDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 横山 義之 (YOKOYAMA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 服部 孝司 (HATTORI, Takashi) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 逆水 登志夫 (SAKAMIZU, Toshio) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 新井 唯 (ARAI, Tadashi) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 白石 洋 (SHIRAISHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子装置の製造方法



A...REQUIRED NUMBER OF REACTIONS k
B...VARIATION OF k

(57) Abstract: When the accuracy required for the dimensions of semiconductor circuit pattern approaches the molecular size of resist as the pattern becomes finer, device performance deteriorates due to edge roughness of the resist pattern to have an adverse effect on the system performance. This problem is solved by employing supermolecules having smaller dimensions than those of conventional polymer as a principle component, making the number of reactions required for molecular solubility variation constant and as large as possible, and increasing the acid catalyst density by including an acid generating agent in the supermolecule or bonding the acid generating agent thereto. A pattern of molecular accuracy can thereby be formed with high productivity even for the pattern dimension of 50 nm or less and a high performance system can be realized.

(57) 要約: 微細化に伴い半導体回路パターン寸法に対する要求精度がレジスト分子サイズに近づく、レジストパターンのエッジラフネスによりデバイス性能が劣化し、シ

[続葉有]



WO 2004/012012 A1



185-8601 東京都 国分寺市 東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番
地 株式会社 日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小川 勝男 (OGAWA, Katsuo); 〒103-0025 東京
都 中央区 日本橋茅場町二丁目 9 番 8 号 友泉茅場町
ビル 日東国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

ステム性能に悪影響を及ぼす問題がある。本発明では、従来ポリマーに比べて寸法の小さな超分子を主成分とし、分子溶解性変化に要する反応数を一定かつできるだけ大きくするとともに、酸発生剤を超分子に包接又は結合して酸触媒濃度を大きくすることにより問題の解消を図った。その結果、50nm以下のパターン寸法に対しても、高い生産性で分子精度のパターンを形成することが可能となり、高性能のシステムが実現できる。

明 細 書

電子装置の製造方法

5 技術分野

本発明は、半導体集積回路等の電子デバイスの製造方法、特に上記回路パターンを精度よく形成するためのリソグラフィ工程、及びそれに用いられる感放射線組成物に関する。

10 背景技術

現在半導体集積回路では回路パターンの微細化が進んでおり、特に CMOS トランジスタのゲート長の短縮及び配線ピッチの縮小が加速している。これに伴いこれらの回路パターンには厳しい寸法精度が要求されるようになっていく。現在最先端の微細回路パターンの形成に用いられるレジスト材料は、いわゆる化学増幅系レジストが主流である。マトリクス樹脂中に露光により酸を発生する酸発生剤が均一に分散されており、露光部に発生した酸の酸触媒反応によりマトリクス樹脂の溶解性が変化する。例えば、KrF エキシマレーザ露光又は電子線 (EB) 露光用ポジ型レジストでは、アルカリ可溶なポリヒドロキシスチレン樹脂 (PHS) の (フェノール性) 水酸基を、酸触媒反応により離脱する適当な非極性保護基で置換してアルカリ非可溶性とし、露光部に発生した酸により保護基をはずす (脱保護反応) ことにより露光部の極性を変化させ、アルカリ現像液に可溶とすることによりポジ型を実現している。又、ArF では例えば脂環式ポリマーとアクリル系樹脂の共重合体をマトリクス樹脂とし、その極性基 (可溶性) を KrF 用と同様に適当な非極性基で保護して非可溶としこれを酸触媒により脱保護して可溶とする。脱保護反応に基づく

一般的な化学増幅系レジストでは、1本の高分子は m 個の保護化された単位（モノマー）と n 個の脱保護化された単位の共重合体（ $m+n$ 量体）であり、酸触媒脱保護反応により保護化率 $m/(m+n)$ が一定値以下となると急激に溶解性が増大する。

- 5 一方、ネガ型反応機構としては、架橋型と極性変化型が知られている。架橋型では上記酸発生剤に加え、酸触媒反応によりレジストマトリクス（レジスト膜を構成する主要素）を構成する高分子と結合する反応基を複数有する架橋剤分子がレジスト中に分散されている。露光部で発生した酸の触媒反応により架橋剤を介して上記高分子同士が結合し、分子量
10 が増大する（さらに進んでゲル化する）ことにより現像液に難溶となる。極性変化型としては、酸触媒反応により極性から非極性へ変化する反応基を含むポリマー又は分子が知られており、かかる反応としてはピナコール転移反応やラクトン化反応が用いられる。

- 又、カリックスアレン、フラーレン、デンドリマー、シクロデキストリン等の高分子以外の分子をマトリクスとするレジストも提案・検討
15 されている。さらに、これらの材料を用いて化学増幅系レジストを構成することも提案されている。カリックスアレンについては例えば、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー、第13巻、3号、第413頁から418頁（2000年）（Journal of
20 Photopolymer Science and Technology, Vol. 13, No. 3 (2000) pp.413-418.）に、フラーレンについては例えば、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー、第14巻、4号、第543頁から546頁（2001年）（Journal of Photopolymer
Science and Technology, Vol. 14, No. 4 (2001) pp.543-546.）に、デ
25 ンドリマーについては例えば、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー、第13巻、2号、第339頁から3

4 4 頁(2000年)(Journal of Photopolymer Science and Technology,
Vol. 13, No. 2 (2000) pp.339-344.) に、各々論じられている。

発明の開示

- 5 上記化学増幅系レジストでは、微細化に伴いエッジラフネスが顕在化
するという課題がある。エッジラフネス(又はラインエッジラフネス、
通称 LER)とは、レジストパターンのエッジが局所的に(通常ライン幅
程度の長さの範囲内で)変動する現象で、レジストパターンから回路パ
ターンへエッチングによりこの変動が転写されることにより回路パター
10 ンの性能に影響を及ぼす。ラインエッジラフネスの一例を図11に示す。
例えば、いわゆる90nm技術ノードのCMOSトランジスタではゲート長
65nmに対して、これに適用するArF露光用レジストのLERが6nmから10nm
とゲート長の1割以上に達しつつある。この場合、局所的にゲート長が
変動するため、1つのMOSトランジスタは異なる L_g を有するトランジス
15 タの並列接続と考えることができる。LERと V_{th} 特性によっては、図1
1中に示すように L_g の小さい部分で過剰のリーク電流が生じる等の問
題が生じることになる。このため、所望のトランジスタ性能が得られず、
半導体装置の高性能化が困難になるという問題点があった。又、配線パ
ターンに適用した場合には局所的に配線幅が減少し、いわゆるエレクト
20 ロマイグレーション(EM)による配線切断が生じる等の恐れがある。ラ
インエッジラフネスは、通常図11下に示した様にラインと垂直な方向
におけるエッジ位置のバラツキの大きさ(例えばエッジ位置の出現頻度
度数分布の 3σ)により定量化する。

- 一方、前記超微細パターン形成のための各種レジスト材料には、例え
25 ば、カリックスアレン等の分子を用いた場合でも、高解像度又はラフネ
スの抑制と実用的な感度の両立が困難であるという問題点があった。例

例えば、前記カリックスアレンでは、非化学増幅系のためラフネスは小さいものの感度が低い。さらに、上記カリックスアレンにおいて化学増幅系を導入することが提案されているが、架橋型ネガ型レジストでは、後述するように架橋による分子量及びその分散の増大によりラフネスの抑制が難しく、一方、極性変換基を導入したポジ型レジストでは分子内相互作用により溶解性の制御が難しいという問題点があった。また、フーレンを用いたレジストでは低感度、有機溶媒現像が必要等の問題点があった。また、機械的強度が弱く、現像・リンス後の乾燥時に表面張力によりパターンが折り曲がる等の問題点があった。又、耐熱性が低いので下地エッチング時の加熱によりレジストパターン形状が崩れてしまい、下地エッチング時のマスクとなり得ないという問題点があった。

次に、従来ポジ型レジスト材料を用いた半導体装置の製造方法の課題について述べる。MOS半導体集積回路において、最も高い精度の要求されるパターンはそのトランジスタのゲートであるが、一般にゲート層はパターン密度が低いため、従来レジストの主流であるポジ型レジストを用いるとゲート及びゲートと同層で形成する配線パターン以外の大部分領域にエネルギー線を照射する必要がある。即ち、F₂露光法の場合光透過部、EPLの場合電子線透過部の大きなEUVの場合、EUV光反射部の大きなマスクを用いる必要がある。しかしながら、F₂、EUV露光法においては、マスク上の光透過部、反射部の割合が大きいと、マスク欠陥の出現確率が増大し歩留まりが低下するという問題がある。さらに、マスク上の光透過部、反射部の割合が大きいと、フレア光が増大するという問題がある。又、ステンシルマスクを用いるEPLでは、マスク上の電子線透過部の割合が増大すると機械強度的に脆弱となるという問題がある。又、電子線透過部の割合の大きいとマスク透過電流が増大しクーロン効果により所望の解像度（又はスループット）が得られないという問題が

ある。これらの問題は、用いるレジストをポジ型ではなくネガ型とすることにより、使用するマスクを、各々その光透過部、電子線透過部、EUV 光反射部パターンがポジ型の場合と反転したダークフィールド(暗視野)マスク (比較的広い光遮光部、電子線遮蔽部、EUV 光非反射部中に、面積比率の小さな光透過部、電子線透過部、EUV 光反射部が存在するマスク) とすることにより解決される。しかしながら、上記従来ネガ型レジストはいずれも架橋型であるために前記ラフネスが十分に抑制できないという問題点があった。なお、上記ゲートは通常のレジストをマスクとするエッチングにより形成すると仮定したが、いわゆるダマシゲート法を用いる場合には、従来通りポジ型レジストを用いればよい。

又、低誘電率層間絶縁膜を用いた銅多層配線システムを、いわゆる先孔方式のデュアルダマシン法を用いて形成する場合、接続孔形成後、溝パターンの形成時に従来のポジ型レジストを用いると、いわゆるポイズニング現象による解像不良が生じるという問題点があった。この問題もネガ型レジストを用いることにより解決されるが、上記同様に従来ネガ型レジストではラフネスが十分に抑制できないという問題点があった。

さらに、発明者らの検討によれば、上記ラフネスには化学増幅系レジストの原理に関わる2つの原因がある。ラフネスの原因の第1は、露光により発生した酸の分布(局在化)によるものである。酸発生剤はレジスト中にランダムに分散され、露光によりそのうちの一部が酸を発生し、これが拡散して酸触媒反応を生じる。従って、酸触媒反応の空間分布は発生した酸のランダムな初期分布を反映してランダムとなりこれがレジストパターンエッジのぼらつきとなる。ラフネスの原因の第2は、レジストマトリクスを構成する分子の各々において酸触媒反応により生じる溶解性変化のランダムなぼらつきによるものである。上記酸触媒反応の生じる確率は酸濃度の関数として連続に与えられるが、マトリクスを構

成する個々の分子の溶解性を決定する酸触媒反応サイトが反応を生じるかは、完全に確率的事象である。従って、上記確率の遷移領域（レジストパターンエッジ付近）では、酸濃度が同じであっても分子は溶けたり溶けなかったりする。このため、レジストパターンエッジにぼらつきが生じる。このように、ラインエッジラフネスは化学増幅系レジストの動作原理に深く根ざした問題であるといえる。

以上をまとめると、上記根本原因を解決してエッジラフネス抑えると同時に、65nm ノード以降のゲートパターンや配線パターンの加工を行うための EPL、EUV 露光方式に対応した高解像度かつ高感度で、かつ、様々な転写層のパターンにおいてダークフィールドマスクの使用を可能とするために、ポジ型及びネガ型極性を有するレジストが必須となるが、従来のレジストでは、これらすべての条件を満足することは困難であるという問題点があった。

本発明は、高解像度かつ高感度で、しかもエッジラフネスの小さなパターン形成方法を用いて、高性能かつ高集積の半導体装置もしくは半導体集積回路を、低コストで製造する方法を提供することを第 1 の目的とする。

又、本発明の第 2 の目的は、電子線投影露光法や極紫外（EUV）投影露光法を用いた場合に、マスク欠陥、フレア光の増大、解像度の劣化等の影響を抑えつつ、上記半導体装置もしくは半導体集積回路のゲート又は配線又はホールを高精度かつ加工する方法を提供することにある。

さらに、本発明の第 3 の目的は、上記形成したパターンの熱的及び機械的特性を向上した半導体装置の製造方法を提供することにある。

上記第 1 の目的は、パターン化した放射線を照射することによりレジスト（感放射線組成物）膜に酸を発生させ、上記酸を触媒とする反応により上記レジストの溶解性を変化させ、現像によりパターンを形成して

半導体装置を製造する際、上記レジストを、放射線照射により酸触媒を生じる酸発生基と、上記酸触媒により極性変換反応を生じる4以上の確定した数の反応基を含む5000以下の確定した分子量を有する分子（平均的直径が2nm以下であることが望ましい）を主成分として構成し、
5 上記露光部に発生した酸触媒分子間の平均距離（酸濃度の3乗根の逆数）を転写する最小パターン寸法の5%以下とすることにより達成される。
この際、発生した酸の拡散長を、転写する最小パターン寸法の15%以下とすることが好ましい。又、上記1個の分子が溶解性を獲得するのに要する酸触媒反応数を4以上とするか、又は、上記反応基間の平均距離
10 （反応基濃度の3乗根の逆数）を上記パターンの最小寸法の1%以下とすることにより達成される。さらに又、上記酸発生基を含む酸発生剤分子を上記分子に包接するか、又は、上記酸発生基を上記分子に結合することにより達成される。

上記分子としては、いわゆる超分子、例えばシクロデキストリン、カ
15 レックスアレン、多核フェノール、 dendroliマー、フラーレン、クラウンエーテル、アンドロステロン、（シリコン）Si系モノマー・オリゴマーの誘導体を母核分子とし、その一部に複数の極性変換基を導入したものをを用いることができる。上記酸を触媒とする反応としては極性変換反応、即ちポジ型化学増幅系レジストで利用されている適当な保護基で保
20 護された水酸基の脱保護反応、又は、ネガ型化学増幅系レジストで利用されているラクトン化反応、ピナコール転移等のカルビノール分子内脱水反応等を利用することができる。

上記第2の目的は、電子線投影露光法、又は極紫外（EUV）投影露光法、又はF₂レーザー投影露光法、又はArFエキシマレーザー投影露光
25 法において、上記小型の母核分子にラクトン化、カルビノール分子内脱水反応等の極性変換反応基を導入したネガ型レジストと暗視野マスクを

用いてCMOS集積回路のゲート層又は配線層を加工することにより達成される。又、上記小型の母核分子に脱保護反応等の極性変化反応基を導入したポジ型レジストと暗視野マスクを用いてCMOS集積回路の配線層又はホール層又はゲート層を加工することにより達成される。

- 5 上記第3の目的は、上記レジスト材料により所望のパターンを形成した後、パターンにDUV光（又は電子線）を照射しながら熱処理を行うDUVキュアリング（又はEBキュアリング）を行うことにより達成される。又、前記レジストに熱架橋剤を混入し、パターン形成後に熱処理して熱架橋させることにより達成される。又、上記レジスト材料に所望のマスク
- 10 影像を投影露光した後、超臨界流体を用いて現像することにより達成される。

図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明の1実施例によるデバイスの平面構成を示す模式図
- 15 であり、
- 第2図は、本発明の1実施例によるデバイスの作製過程を模式的に示す断面図であり、
- 第3図は、本発明の1実施例によるデバイスの作製過程を模式的に示す断面図であり、
- 20 第4図は、本発明の1実施例によるデバイスの作製過程を模式的に示す断面図であり、
- 第5図は、本発明の別の1実施例によるデバイスの作製過程を模式的に示す断面図であり、
- 第6図は、本発明の別の1実施例によるデバイスの平面構成を示す模式
- 25 図であり、
- 第7図は、本発明の効果を示す解析結果の1例を示す特性図であり、

第 8 図は、本発明の効果を示す解析結果の別の例を示す特性図であり、
第 9 図は、本発明の効果を示す解析結果の別の例を示す特性図であり、
第 10 図は、本発明の 1 実施例による感放射線組成物の分子構造および
配置を示す模式図である。

- 5 第 11 図は、ラインエッジラフネス（LER）の一例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

- まず、上記第 1 の目的を達成するための手段の根拠について説明する
- 10 前述のように、前記エッジラフネスの主原因は、1) エッジ近傍での分子の溶解・非溶解のランダムな変動、2) 露光によりレジスト中に発生した酸の局在化、の 2 つである。発明者等の解析の結果、このうち、分子溶解・非溶解のランダム変動を抑制するには、以下の 3 つの少なくとも 1 つを満たせばよく、さらに 3 つの条件を満たすことが好ましいことがわかった。
- 15

（条件 1）溶解性逆転に要する酸触媒反応数が、1 分子当たり 4 個以上であること。

（条件 2）分子の代表寸法（平均直径）が、形成しようとするパターン寸法の少なくとも 1/20 以下であること。

- 20 （条件 3）溶解性獲得に要する 1 分子当たりの酸触媒反応数が一定（ばらつきが 0）であること。

- 一般に、高分子化合物をベースポリマーとして、用いた従来レジスト材料では、ポリマーの分子サイズ（分子量）を小さくすると重合度が減少して分子 1 個当たりの反応サイト数が減少する。従って、上記（条件
- 25 1）（条件 2）が相反してしまう。分子サイズが大きいと形状効果によりラフネスが生じ、一方、反応サイト数が小さいと（後で述べる様に）エ

ッジ近傍における前述の溶解遷移領域の幅が大きくなるため、エッジ近傍における個々のポリマーの溶解性のバラツキが増大してやはりラフネスが増大する。後者の溶解確率のバラツキに起因するラフネスは、個々のポリマーの溶解性変化に必要な反応数 k が 4 以下になると特に顕著となる。

一方、一般に合成高分子では、分子量（重合度）、及び 1 分子当たりの反応基数（前記ポジ型レジストの場合の保護化率、共重合比率等）にバラツキが存在するため、溶解性変化に必要な反応数 k にもバラツキが生じ、これに起因するラフネスが増大する。特に、形状効果によるラフネスを抑えるために分子量を小さくした場合、 k のバラツキの溶解性変動に及ぼす影響が増大する。例えば $k < 4$ の成分が混入し、これが平均的なラフネスを劣化させてしまう。

LER の上記必要反応数 k 及び k のバラツキ依存性の解析例を図 7 に示す。 k を 4 以上にすることにより、また k のバラツキを 0 に近づけることにより LER が抑制されることがわかる。図 7 の例は極めて限定された条件に対するものではあるが、上の結果はより広い範囲の条件に対してもほぼ成立する。

この問題は、比較的小型の母核分子の周囲に複数の反応サイトを導入した分子（ポリマーでない）を用いることにより解決される。反応サイトの結合する母核として分子を用いることにより、分子サイズや反応サイト数は一定となり、高分子特有の分子量、反応サイト数ばらつきは抑制される。即ち、（条件 2）（条件 3）を満足しつつ（条件 1）を達成できる。このような、母核分子としては、いわゆる超分子、例えばシクロデキストリン、カレックスアレン、デンドリマー、多核フェノール、フラーレン、クラウンエーテル、アンドロステロン誘導体、Si 系モノマー・オリゴマー等を用いることができる。

なお、上記反応基は、酸触媒反応により現像液に対する分子の溶解性
が変化するものとするにより、化学増幅系レジストを構成すること
が好ましい。上記母核分子に結合させてその溶解性を制御するための反
応基および反応メカニズムとしては、既知の前記ポジ型化学増幅系レジ
5 ストで広く利用されている適当な保護基で保護された水酸基の脱保護反
応、又は、ネガ型化学増幅系レジストで利用されているラクトン化反応、
ピナコール転移反応等の分子内脱水反応を利用することができる。

又、上記1個の分子が溶解性を獲得するのに必要な酸触媒反応数は大
きいほどラフネスは抑制される。このためには第1に反応サイト密度を
10 上げることが好ましい。上記各種母核分子及びその誘導体のいくつかを、
用いることにより、従来ポリマーに比べて反応サイト密度を大きくする
ことが可能である。又、従来ポリマーでは高分子鎖が自分自身で絡み合
い、その内部に反応サイトをくるみこんでいると考えられる。内側にく
るみこまれた反応サイトは当該分子の溶解性には寄与しないため、実効
15 的な反応サイト数は必ずしも分子量に比例しない。これに対して、上記
各種母核分子及びその誘導体のいくつかを用いた場合反応サイトは母核
分子の外側に付加され、当該分子の溶解性決定に直接寄与する。このた
め実効的な反応サイト密度が増大する。又、必要な酸触媒反応数は、現
像液濃度をポジ型レジストの場合には低濃度化、ネガ型レジストの場合
20 には高濃度化することによっても達成される。

次に、前記エッジラフネスの第2の主原因である酸の局在化によるラ
フネスの増大を抑制するためには、酸の拡散長が露光部における最近接
酸分子間の平均距離より十分大きいことが好ましい。しかし、酸の拡散
長が長いと、露光によりレジスト膜中に生じた急峻な酸濃度分布がぼけ、
25 実効的な像コントラストが低下、解像度が低下してしまう。また、これ
に伴い上記分子の溶解・非溶解のランダムな変動に起因するラフネスが

逆に増大する。そこでこれを抑制するためには、以下の条件を満たすことが好ましい。

(条件4) 酸の拡散長が、転写する最小パターン寸法 W の 15% 以下であること。

- 5 (条件5) 露光部における最近接酸分子間の平均距離が転写する最小パターン寸法 W の 5% 以下であること。

LER の前記必要反応数 k 及び酸拡散長依存性の解析例を図 8 に示す。
 k を 4 以上 (望ましくは 8 以上) とすることに加え、酸拡散長をパターン寸法の 15% 以下 (図の解析例はパターン寸法 90 nm を仮定しているの
10 で 15 nm 以下) とすることにより LER が抑制されることがわかる。さらに、LER の最近接酸触媒分子間の平均距離及び酸の拡散長依存性の解析例を図 9 に示す。但し、図 9 では LER の酸分布起因成分のみを考慮している。LER の酸分布起因成分は、酸分子間距離を酸拡散長より十分に小さく (ほぼ 1/3 以下) することにより抑制されることがわかる。従って、
15 酸分子間距離をパターン寸法の約 5% 以下 (図の解析例はパターン寸法 90 nm を仮定しているので 5 nm 以下) とすることで LER が抑制される。図 8 及び 9 の解析例は極めて限定された条件に対するものではあるが、上の結果はより広い範囲の条件に対してもほぼ成立する。

パターン寸法を 40 nm (65 nm 技術ノードに対応) とすると、(条件4)
20 より、拡散長は 6 nm 以下とすることが好ましい。拡散長の抑制は、一般に露光後ベークの温度を下げる、時間を縮小する、拡散係数の小さな種類の酸 (比較的大きなアニオン部を有する PAG) を利用する、等によって達成される。

一方、(条件5) を満たすためには、酸の濃度は、

25
$$1/(0.05^3 \cdot W^3) = 10^4 / W^3 \text{ (個} / \mu\text{m}^3 \text{)}$$

以上である必要がある。露光部の PAG の 25% が酸を発生すると、P

AG濃度は上の値の4倍となる。必要なPAGの重量比(%)は、上式を換算すると、(レジスト膜の比重 c を 1.1g/cm^3 、PAGの分子量 M_w を約400と仮定) $4 \cdot M_w / (c \cdot 10^{-12} \cdot N_a \cdot 0.05^3 \cdot W^3) \times 100 (\%) = 2 \cdot 10^{-3} / W^3 (\%)$ 以上であることが望ましい。但し、 N_a はアボガドロ数である。

- 5 酸拡散長を抑制するための条件は全てレジスト感度を下げる(パターン形成に必要な露光量が増大する)方向に働くが、前記酸発生剤濃度増大は逆に感度を向上するので、両者は相殺して感度はほぼ同等に保持される。

(条件5)より、微細化するほどPAG濃度を上げなければならない。

- 10 しかし、従来レジストではPAG濃度を上げるとPAG分子が凝集してPAGとポリマーが相分離を生じる。PAG濃度の固溶度限界は10wt%前後であり、PAGをレジスト膜中に均一に分散させつつ濃度増大させるのが難しいという問題点がある。この事情は、上記の超分子を母核に利用した場合にも同様である。そこで、本発明では、これを解決して所
- 15 望の酸発生剤濃度を達成するため、酸発生剤分子を前記レジストの母核となる分子に包接又は結合等する。従来レジスト(ポリマー分子量20000、PAG重量比2-5%と仮定。ポリマーサイズ3~4nm、平均PAG間距離3nm)では、ポリマー分子数 N_{polymer} とPAG分子数 N_{pag} の比は、2:1~1:1程度となる。ここで、従来ポリマーを前記超分子を母核とする分子に代
- 20 た場合、分子量が従来ポリマーより約数分の1~1桁程度小さくなるため、PAG重量比を等しく保つと仮定すると、前記分子数の比は、10:1~5:1程度となる。そこで、個々の超分子にPAGを結合・包接することによりPAG濃度を約1桁近く増大することができる。

- 25 シクロデキストリンは、フェニル基等の疎水性基を容易に包接し、この性質は食品、化粧品等において既に広く工業的に利用されている。カリックスアレン、デンドリマー等においても同様である。PAGを上

超分子ホストに対するゲストとしての性質をもつものとするにより、PAGを各超分子に対して理想的には1 : 1の割合で導入することができる。例えば、PAGのカチオン部を、シクロデキストリンに包接可能なサイズの疎水性基とすることができる。又、包接させずに、母核分子
5 に酸発生基を結合させてもよい。ポリマーに酸発生基を結合する方法が報告されている。これら公知の方法を用いて、ポリマーに代えて前記各種超分子等に酸発生基を結合させることができる。これにより、PAGの導入量を大幅に増大することができる。

又、デンドリマー分子に光を照射すると、照射光のエネルギーを捕集
10 して、中心部に包接された分子に伝達することが知られている。そこで、PAGをかかるとデンドリマー分子に包接した場合には、PAGの酸発生効率を向上することができる。即ち、微弱な光を照射した場合でも、PAGを包むデンドリマー分子が広範囲で捕捉した光のエネルギーが、その中央部のPAG部分に集中するため、酸発生反応が生じやすい。この
15 ため、極めて高感度のレジストが得られる。

この場合、デンドリマー分子は球状かつなるべく大きいほど感度増大効果は大きい。

なお、上記（条件1）から（条件5）までの5つの条件は、理想的にはその全てを満たすことが望ましいものの、実用上必要な最低レベル以下にラフネスを抑制することができる場合には、そのうちのいくつか
20 が満たされなくて構わない。又、例えば、母核分子によるPAGの包接は必ずしも本発明の必須条件ではなく、包接しない場合にも実用上十分な酸濃度が得られ、かつその他の条件が満たされる場合には、本発明の効果が十分に期待できる。

25 次に、上記第2の目的を達成するための手段の根拠について説明する。
上記小型の母核分子にピナコール転移反応、ラクトン化反応等の極性変

化反応基を導入することによりラフネスの小さいネガ型レジストが実現できる。CMOS集積回路のゲート層に対して上記ネガ型レジストを用いると、エネルギー線を照射する必要のあるゲート及び配線領域の面積比は比較的小さいので、使用するマスクはいわゆる暗視野マスクとなる。

- 5 このため、前記課題の項に述べた、F₂、EUVにおけるマスク欠陥、フレア光の影響、EPLにおけるステンシルマスクの機械強度劣化、クーロン効果による解像度劣化等の問題が解決される。なお、暗視野マスクを使用する場合、CMOS LSIの主要層には、パターン面積比率の観点から、ゲート層ではネガ型レジスト、コンタクト及びビア層ではポジ型レジスト、
- 10 配線層（ダマシン溝）ではポジ型の極性をもつレジストを使用することが望ましい。特にエッジラフネスの低減が要求されるゲート層で暗視野マスク適用するためにはネガ型レジストが必須である。このとき、反応サイト数、及び分子サイズの均一性を保持するため、ネガ型レジストとしては架橋型より極性変化型が好ましい。即ち、特開昭62-1640
- 15 45に示されている架橋型ネガ型レジストの場合、露光部もしくはパターンエッジ近傍の部分的露光部では架橋反応により（架橋剤を介して）マトリクス分子同士の結合が進む。この過程はランダムな確率過程なので、パターンエッジ近傍の部分的露光部生成される架橋後の分子は広い分子量分布を有し、このため、エッジラフネスの抑制が困難となるから
- 20 である。本発明では、小型の母核分子に、酸触媒により脱保護反応、又はラクトン化反応、ピナコール転移反応を生じる反応基を付与することにより、ポジ型、ネガ型両極性のレジストを構成し、適用層に応じてこれらを使い分けることが可能となる。

- 次に、上記第3の目的を達成するため、上記材料を用いた場合のプロセス上の問題点を解決する方法について説明する。上記（条件2）を満たすような比較的小型の分子（超分子）を母核とした場合、分子間の相互
- 25

作用が小さく、従来レジストのように高分子鎖の絡み合いがないため、熱的・機械的に脆弱である（例えばガラス転移点温度 T_g が低い）という恐れがある。この場合、パターン形成後に DUV 光（又は電子線）を射しながら熱処理を行う DUV キュアリング（又は EB キュアリング）を行うことにより、熱的耐性が向上する。又、あらかじめレジストに熱架橋剤を混入し、パターン形成後に熱処理を行うことにより、上記超分子間で熱架橋が生じ、熱的耐性が向上する。又、レジスト現像・リンス後の乾燥時に、リンス液（水）の表面張力によりレジストパターン間に引力が生じパターンが折れ曲がったり倒壊するという問題がある。そこで、表面張力の小さな超臨界流体による現像を用いることにより、折れ曲がり
5 りを防止することができる。本発明による材料では、母核となる超分子のもつ水酸基の数が一定のため、完全保護化することが可能であり、二酸化炭素等の非極性の超臨界流体に対して溶解性を持たせることができる。露光部は脱保護により極性に転じ、非極性超臨界流体に非溶解となり
10 ネガ化する。また、本発明による材料では、母核分子に酸触媒によりラクトン化可能な反応基を一定数付与することができる。この場合、所定の露光量で全ての反応基をラクトン化し露光部を非極性化することにより、ポジ型レジストを構成することができる。

なお、上記ポジ型レジストを完全保護化された分子のみで構成した場合、露光しても十分な溶解性を実現することが困難な場合がある。この
20 場合には、完全保護化された分子と、部分保護又は保護化されていない分子とを適宜混合したものをレジストマトリクスとして用いてもよい。同様に、上記ネガ型レジストにおいてもラクトン化された分子を適宜混合してもよい。これにより、レジスト感度が向上する。

25 本発明の実施例について述べる前に、微細化に伴いラフネスを所定目標（例えば線幅の 5 %）以下に抑制するためのスケーリング則について

述べる。

まず、第 1 に、エッジ近傍での酸局在化に起因する分子レベルのラフネスを微細化と共にスケーリングして抑制するには次の条件を満たす必要がある。

- 5 (スケーリング則 1) 最小パターン寸法を $1/k$ に微細化した場合、これに対応して化学増幅系レジストの酸濃度を k^3 倍、拡散長を $1/k$ にスケーリングする。

第 2 に、レジストエッジにおいて分子形状に起因する凹凸が生じる恐れがある。これを抑制するには分子サイズを微細化に比例して縮小する

- 10 ことが好ましい。

(スケーリング則 2) 最小パターン寸法を $1/k$ に微細化した場合、これに対応してレジスト分子サイズを $1/k$ (分子量はほぼ $1/k^3$ 倍) にスケーリングする。

- 15 第 3 に、ここで分子サイズ縮小に伴い 1 分子当たり反応サイト数も減少することに注意する。単純に分子を小さくすると、分子の感光特性 (露光に対する溶解性変化の応答特性) も変化してしまう。これを維持するためには、次の条件を満たす必要がある。

(スケーリング則 3) 最小パターン寸法を $1/k$ に微細化した場合、これに対応して反応サイト数の体積密度を k^3 倍にスケーリングする。

- 20 以下、スケーリング則 3 について若干詳しく説明する。各分子が溶解性を獲得する確率 P は、エネルギー線照射量 I の関数として与えられる。パターンエッジに垂直な方向 (x 方向) における照射量変化に伴い、上記確率も変化する。ポジ型レジストの場合、完全遮光部では各分子が溶解性を獲得する確率はほぼ 0 に近く、一方、完全露光部では各分子が溶
- 25 解性を獲得する確率はほぼ 1 に近いと考えられる。現像後のレジストパターンエッジは、上記確率が 0 から 1 へ変化する遷移領域内に生成され

る。遷移領域内では分子は溶解性を獲得したりしなかったりするのでエッジの位置は不確定性を有する。これがラフネスの原因となる。遷移領域の幅を、便宜上ここでは溶解性獲得確率が10%と90%の間の範囲と定義すると、ラフネス LER は、

$$5 \quad \text{LER} = (0.9-0.1)/|dP/dx|_{\text{edge}} = (0.9-0.1)/|dP/d(\log I) \cdot \text{NLS}|_{\text{edge}}$$

但し、 dP/dx はエッジ位置における溶解性獲得確率分布のエッジ垂直方向傾き、 $\text{NLS}_{\text{edge}} (=d(\log I)/dx)$ は、エッジ位置における照射エネルギー強度分布のエッジ垂直方向規格化ログスロープ（露光装置の解像性能指標として一般的に用いられる）である。 $dP/d(\log I)$ は材料のみに依存する量、NLS は光学系のみに依存する量であり、ラフネスは材料の $dP/d(\log I)$ を最大に、光学系の NLS を最大にすることにより抑制される。上式より、寸法と LER の比は、次式で表される。

$$\text{LER}/W = (0.9-0.1)/[dP/d(\log I)_{\text{max}} \cdot \text{NLS} \cdot W]$$

露光装置の解像性能向上に比例して微細化した場合、 $\text{NLS} \cdot W$ は一定に保たれる。（但し実際には、酸拡散により実効的な値は減少する。）従って、寸法と LER の比を一定に維持するためには、 $dP/d(\log I)_{\text{max}}$ を一定に保つ必要がある。また、酸拡散により $\text{NLS}_{\text{edge}} \cdot W$ の実効的な値は減少する場合には、 $dP/d(\log I)_{\text{max}}$ をさらに大きくする必要がある。一方、 $dP/d(\log I)_{\text{max}}$ は分子溶解性獲得に必要な分子当たり反応数 N_{site} に依存する。 N_{site} は分子サイズと反応サイト数の体積密度に依存し、

$$N_{\text{site}} = n_{\text{site}} \cdot d_{\text{molecule}}^3$$

但し、 n_{site} は単位体積あたりの反応サイト数、 d_{molecule} は分子の代表寸法である。（大きな分子を溶かすには、沢山の反応が必要）よって、寸法と LER の比を一定に保つには、 $n_{\text{site}} \cdot d_{\text{molecule}}^3$ を一定に保つ必要がある。 d_{molecule} を $1/k$ にしたとき、 n_{site} を k^3 倍する必要がある。

以上より、上記第3のスケーリング則により LER を微細化とともにスケ

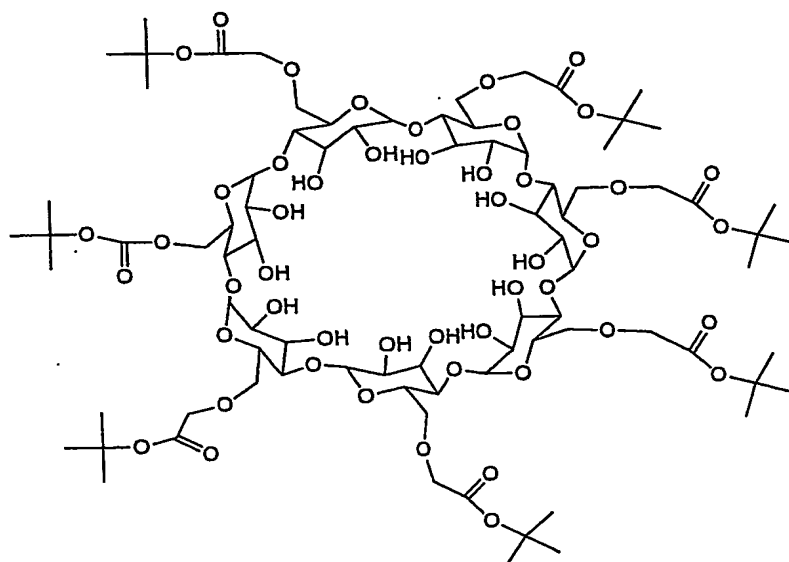
ーリングすることができる。

ラフネスの支配因子は、酸発生の離散性に起因する因子、分子の大きさに起因する因子、主反応確率の遷移領域の幅に起因する因子、の3つが存在し、これらをバランスよく抑制していく必要がある。拡散を含めた酸存在確率分布が一様で、かつ分子の寸法が遷移領域幅がより大きいとき（これを、デジタル分子イメージ条件と呼ぶ）、分子自体の凹凸がラフネスとなる。この場合のラフネス抑制には低分子量化が有効である。一方、分子が小さすぎると、各分子の溶解性を決める反応サイトの数 N_{site} が減少し（ $dP/d(\log I)$ が小さくなり）、LER が増大する。そこで、反応サイト数の体積密度に依存して最適な分子サイズを選ぶことが好ましい。望ましくは、微細化に伴い、反応サイト数の体積密度ができるだけ大きく、かつサイズのできるだけ小さい分子を用いることが好ましい。以下、本発明の実施例について述べる。

実施例 1 :

15 本発明の別の一実施例として、酢酸 t-ブチル化 β -シクロデキストリン (I) を合成した例について述べる。

窒素気流下、水素化ナトリウム 1.7 g (0.070mol) をテトラヒドロフラン 30ml に分散し、 β -シクロデキストリン 11.3 g (0.010mol) のテトラヒドロフラン溶液 70ml を滴下した。滴下後、約 30 分室温で攪拌した後、プロモ酢酸 t-ブチル 13.7 g (0.070mol)、テトラ n-ブチルアンモニウムブロマイド 1.1 g (3.5mmol) を一度に加え、3 時間還流を行った。次に得られた反応溶液を水 400ml に注いで、酢酸エチルで抽出を行い、有機層を 3 回水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、硫酸ナトリウムを濾別し、ろ液から溶媒を減圧留去、濃縮して、n-ヘキサンで再沈殿し、次いで乾燥することにより、酢酸 t-ブチル化 β -シクロデキストリン 10.3 g を得た（分子量 1932）。



(I)

得られた酢酸 *t*-ブチル化β-シクロデキストリン(I) 100 重量部、
酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート 5 重量部、フェニルピ
リジン 0.01 重量部をシクロヘキサノン 300 重量部に溶解し、孔径 0.20
μm のテフロンフィルターを用いて、濾過しレジスト溶液とした。

- 5 ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジ
スト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 150 nm
のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 50 kV の電子線描
画装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その
後、120℃2 分間の露光後ベークを行い、現像は、23℃のテトラメチルア
10 ンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.119 重量%) で 60 秒間行い、続いて
30 秒間純水でリンスした。露光量 32 μC/cm² で、ポジ型の 60nm ライン
アンドスペースパターンが得られた。

- 得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定した
ところ、4 nm 程度であった。これは、ポリマーをベースとする従来型
15 レジストの約半分程度の値である。

上記化合物 (I) 1 分子当たりの保護基の数は 7 個、その分子量は、
約 1700 程度である。溶解するのに必要な 1 分子当たり脱保護反応数は、

現像液濃度が薄くなるほど増大する。ここでは、およそ6個脱保護したときに溶解が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

次にNaCl板上に上記レジストを塗布した。これに250nmの干渉フィルターを通して、キセノン水銀ランプの光を照射した。この際、前述の加速電圧50kVの電子線描画でパターン形成に使用した露光量である $32\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に感度特性曲線上で相当するKrFエキシマレーザ光を照射した。露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルにより測定した。その結果、露光後ベーク後に7個のうち6個～7個のt-ブチル基がはずれていることがわかった。

10 また酢酸t-ブチル化 β -シクロデキストリン(I)100重量部、酸発生剤ジメチルフェニルスルホニウムノナフレート15重量部、フェニルピリジン0.05重量部をシクロヘキサノン500重量部に溶解し、孔径0.20 μm のテフロンフィルターを用いて、濾過しレジスト溶液を調製した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト
15 溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

上記のレジスト組成は、酸発生剤の含量が15重量部と多く、酢酸t-ブチル化 β -シクロデキストリン(I)1分子に対して、ほぼ酸発生剤1分子を含有している量に相当する。ここで、酸発生剤がシクロデキストリン構造の環状部に包接されることから、層分離は見られず、均一な塗膜が形成できた。これにより、平均してシクロデキストリン構造に1
20 個に対して、酸発生剤1個を含ませることが可能であった。したがって、従来レジストにおいては困難であった、酸発生剤をレジスト膜中に均一に分散させつつその濃度を増大させるのが難しいという課題を解決でき
25 た。

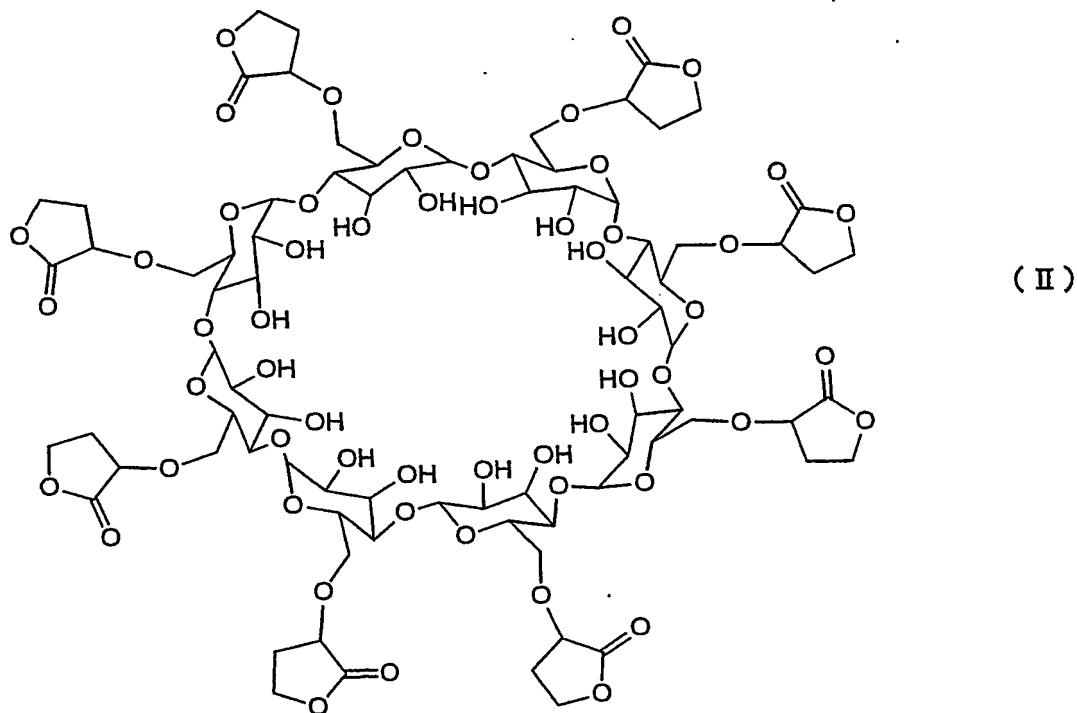
ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジス

- ト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 130 nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 70 k V の電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その後、120℃2 分間の露光後ベークを行い、現像は、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.119 重量%) で 60 秒間行い、続いて 30 秒間純水でリンスした。露光量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高感度で、ポジ型の 50 nm ラインアンドスペースパターンが得られた。得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定したところ、約 2 nm とさらに減少することができた。
- 10 上記実施例では、酸発生剤としてジメチルフェニルスルホニウムノナフレートを用いたが、シクロデキストリンに包接可能なフェニル基のような疎水性部を有する酸発生剤としては、これに限らず様々なものを利用することができる。具体的には、オニウム塩でも前述のカチオン側にフェニル基を有するオニウム塩、あるいはトリフェニルスルホニウム -
- 15 p - トルエンスルホネートのようにアニオン側にフェニル基を有するオニウム塩が望ましい。またオニウム塩以外でも活性放射線の照射により、強酸を発生ものであれば良く、例えば、スルホン酸エステル、スルホン酸イミドなどを用いることができる。スルホン酸イミドとしては、N - トリフルオロメタンスルホニルオキシナフトイルイミドなどが挙げられるが、
- 20 N - トルエンスルホニルオキシナフトイルイミド、N - カンファースルホニルオキシナフトイルイミドなどのフェニル基やカンファアの構造を有するスルホン酸イミドがシクロデキストリン構造に包接されやすいので望ましい。

- 次に本発明の一実施例として、母核として γ -シクロデキストリンを用いたネガ型レジストを合成した例について述べる。
- 25

窒素気流下、水素化ナトリウム 1.92 g (0.080 mol) をテトラヒドロフ

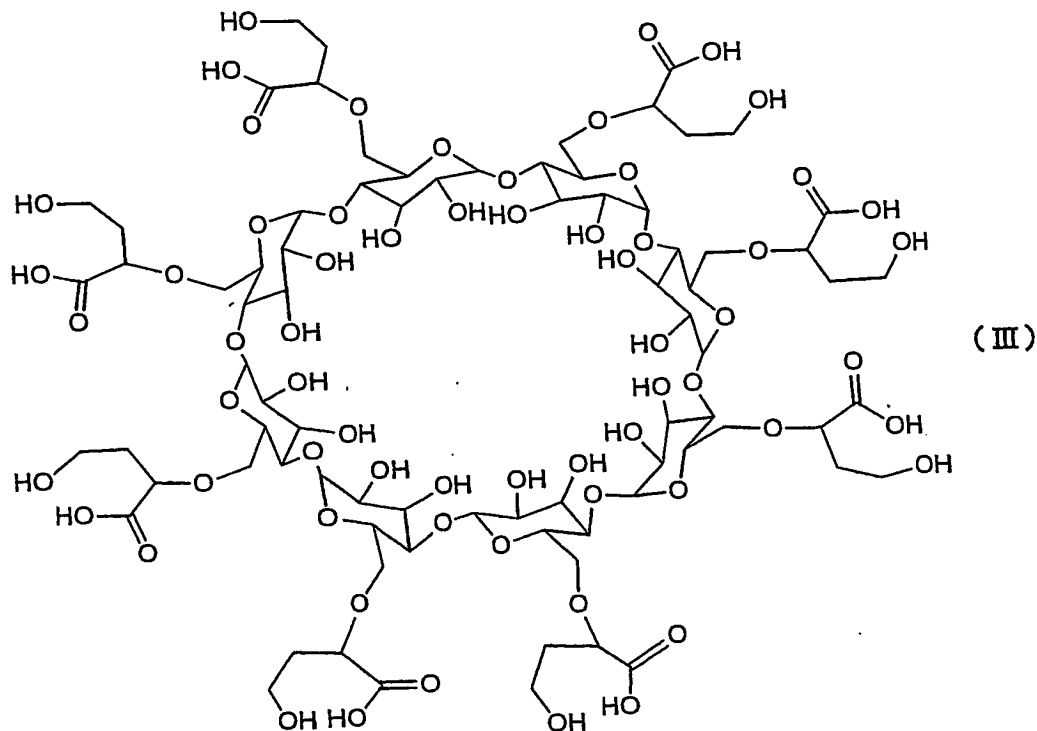
ラン 30ml に分散し、 γ -シクロデキストリン 12.9g (0.010mol) のテトラフラン溶液 70ml を滴下した。滴下後、約 30 分室温で攪拌した後、2-
-ブromo- γ -ブチロラクトン 14.85 g (0.090mol)、テトラn-ブチル
アンモニウムブロマイド 1.2 g (3.8mmol) を一度に加え、3 時間還流を
5 行った。次に得られた反応溶液を水 400ml に注いで、酢酸エチルで抽出
を行い、有機層を 3 回水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、
硫酸ナトリウムを濾別し、ろ液から溶媒を減圧留去、濃縮して、n-ヘ
キサンの再沈殿し、次いで乾燥することにより、 γ -ブチロラクトン化
 γ -シクロデキストリン (II) 13.5 g を得た (分子量 1969)。



10

上記のように合成した化合物 (II) 6.0 g (3.0mmol) をテトラヒドロ
フラン 280ml に溶解し、0.13N テトラメチルアンモニウム水溶液 185ml
を加え、6 時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にし
た。この溶液に酢酸エチル約 200ml を加えて抽出を 2 回行い、得られた
15 有機層を 200ml の水で 2 回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリ

ウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、*n*-ヘキサン 300 ml へ注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、 γ -ヒドロキシカルボン酸構造を 8 個有する化合物 (Ⅲ) 5.0 g (分子量 2113) を得た。



5

この化合物 (Ⅲ) を 100 重量部、酸発生剤としてジメチルフェニルスルホニウムトリフレート 14 重量部、2-ベンジルピリジン 0.05 重量部を 1-メトキシ-2-プロパノール 100 重量部に溶解した。これを孔径 $0.20\ \mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

10 ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100°C で 90 秒間加熱処理して、膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

上記のレジスト組成は、酸発生剤の含量が 14 重量部と多く、シクロデキストリン構造 1 分子に対して、ほぼ酸発生剤 1 分子を含有している量

に相当する。ここで酸発生剤がシクロデキストリン構造の環状部に包接されることから、層分離は見られず、均一な塗膜が形成できた。これにより、平均してシクロデキストリン構造に 1 個に対して、酸発生剤 1 個を含ませることが可能であった。したがって、従来レジストにおいては
5 困難であった、酸発生剤をレジスト膜中に均一に分散させつつその濃度を増大させるのが難しいという課題を解決できた。

電子線投影露光装置を用いて、このレジスト膜の露光を行った。露光後 120℃で90秒間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.048 重量％）で、現像を10秒間行
10 い、続いて15秒間純水でリンスした。その結果、露光量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高感度で、ネガ型の 50nm ラインアンドスペースパターンが得られた。エッジラフネスを測定したところ、2nm 以下と極めて小さかった。

また、このレジスト膜を ArF エキシマレーザステッパー (NA = 0.75) を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこ
15 なった。その後、上記のプロセス条件の露光後ベーク、及び現像を行った。その結果、露光量 $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で、エッジラフネスの極めて小さいネガ型の 80 nm ラインアンドスペースパターンが得られた。

NaCl 板上に塗布した上記レジストに、ArF エキシマ光を $15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルをパーキンエルマー社製 FT-1720X により測定した。その結果、露光
20 後ベーク後にカルボン酸及び水酸基に起因する 3300 cm^{-1} のピークが消失していることがわかった。またカルボン酸の 1705 cm^{-1} のピークが消失して、ラクトンに起因する 1770 cm^{-1} のピークが出現していることがわかった。これらの吸収ピークの変化から、露光前にあった
25 分子当たり 8 個の γ-ヒドロキシカルボン酸は、露光後にラクトン化していることがわかった。

なおここでは、シクロデキストリンと反応させるラクトン化合物として、2-ブロモ- γ -ブチロラクトンを用いたが、それ以外に2-ブロモ-3-ジメチル- γ -ブチロラクトン、2-ブロモ- δ -バレロラクトンなどを用いることができる。

5

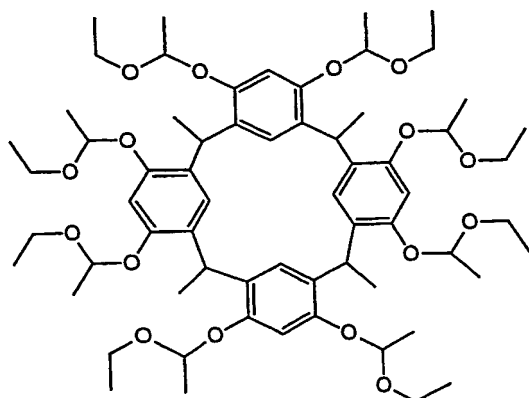
実施例 2 :

本発明の別の一実施例として、1-エトキシエチル化カリックス[4]レゾルシンアレン(IV)を合成した例について述べる。

10 レゾルシノール 10.0 g、アセトアルデヒド 4.0 g、蒸留水 60 g を攪拌し、そこへ濃硫酸 10ml をゆっくり滴下した。滴下後、70℃で4時間還流させて、反応終了後、1 l の水を加えて、約 10 時間攪拌した。その後、固形分を濾別、エタノールで再結晶することにより、カリックス[4]レゾルシンアレン 11.5 g を得た。

15 次にカリックス[4]レゾルシンアレン 10.9 g (0.020mol) をテトラヒドロフラン 100ml に溶解し、そこへエチルビニルエーテル 13.8 g (0.192mol)、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート 0.90 g を入れ密栓をして、10 時間反応させた。反応後、酢酸エチル 200ml を加えて、150ml 水で水洗を 3 回行った。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムを濾別、ろ液を濃縮後、n-ヘキサンで再沈殿し、次いで乾
20 燥を行って、1-エトキシエチル化カリックス[4]レゾルシンアレン(IV) 7.2 g (分子量 1121) を得た。

27



(IV)

得られた 1-エトキシエチル化カリックス[4]レゾルシンアレン (IV) 100 重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート 5 重量部、2-ベンジルピリジン 0.01 重量部をシクロヘキサノン 300 重量部に溶解し、孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて、濾過しレジスト溶液とした。

ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100°C で 2 分間加熱処理して、膜厚 150nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 50kV の電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その後、120°C 2 分間の露光後ベークを行い、現像は、23°C のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.48 重量%) で 60 秒間行い、続いて 30 秒間純水でリンスした。露光量 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ポジ型の 50nm ラインアンドスペースパターンが得られた。

得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定したところ、約 3nm と小さいことがわかった。

上記化合物 (IV) 1 分子当たりの保護基の数は 8 個、その分子量は、1120 である。溶解するのに必要な 1 分子当たり脱保護反応数は、現像液濃度が薄くなるほど増大する。ここでは、ほぼ 6 個脱保護したときに溶解が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

さらに上記のレジスト膜について、 CHF_3 ガスを用いて平行平板型の反応性イオンエッチング装置により、エッチングを行った。条件は、 CHF_3 流量 35sccm, ガス圧 10mTorr, R F バイアスパワー 150W を用いた。その結果、このレジストのエッチレートは、市販のポリヒドロキシスチレンを 1.0 とした場合に、1.25 であり、ドライエッチング耐性が高いことがわかった。

次に NaCl 板上に上記レジストを塗布した。これに 250nm の干渉フィルターを通して、キセノン水銀ランプの光を照射した。この際、前述の加速電圧 50kV の電子線描画でパターン形成に使用した露光量である 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に感度特性曲線上で相当する KrF エキシマレーザ光を照射した。露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルにより測定した。その結果、露光後ベーク後に 8 個のうち約 7 個のエトキシエチル基がはずれていることがわかった。

次に得られた 1-エトキシエチル化カリックス[4]レゾルシンアレン (IV) 100 重量部、酸発生剤ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート 25 重量部、2-ベンジルピリジン 0.05 重量部をシクロヘキサノン 500 重量部に溶解し、孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて、濾過しレジスト溶液とした。

上記のレジスト組成は、酸発生剤の含量が 25 重量部と多く、1-エトキシエチル化カリックス[4]レゾルシンアレン (IV) 1 分子に対して、酸発生剤 1 分子を含有している量に相当する。ここで、図 10 に模式的に示すように、酸発生剤はカリックス[4]レゾルシンアレン構造の環状部に包接されることから、層分離は見られず、均一な塗膜が形成できた。これにより、平均してシクロデキストリン構造に 1 個に対して、ほぼ酸発生剤 1 個を含ませることが可能であった。したがって、従来レジストにおいては困難であった、酸発生剤をレジスト膜中に均一に分散させつつそ

の濃度を増大させるのが難しいという課題を解決できた。

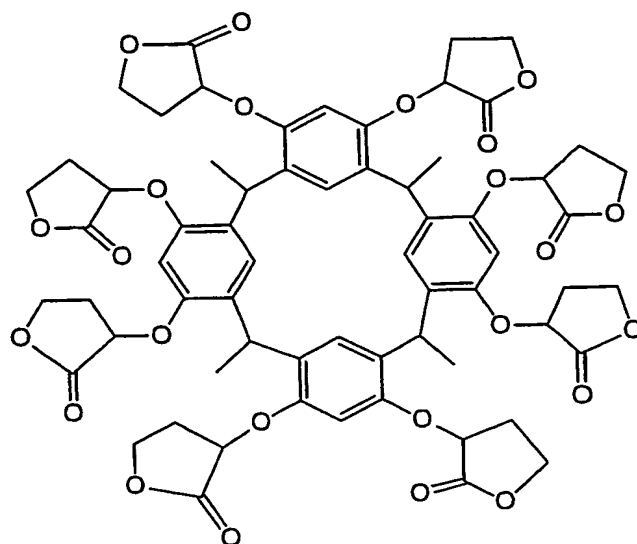
ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 120nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 70kV の電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その後、120℃2 分間の露光後ベークを行い、現像は、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.48 重量%) で 60 秒間行い、続いて 30 秒間純水でリンスした。露光量 $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高感度で、ポジ型の 50nm ラインアンドスペースパターンが得られた。得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定したところ、2nm 以下と小さいことがわかった。

上記実施例では、酸発生剤としてジメチルフェニルスルホニウムノナフレートを用いたが、カリックス[4]レゾルシンアレン構造の環状部に包接可能な酸発生剤は、これに限らず様々なものを利用することができる。

次に、本発明の別の一実施例として、母核としてカリックス[4]レゾルシンアレンを用いたネガ型レジストを合成した例について述べる。

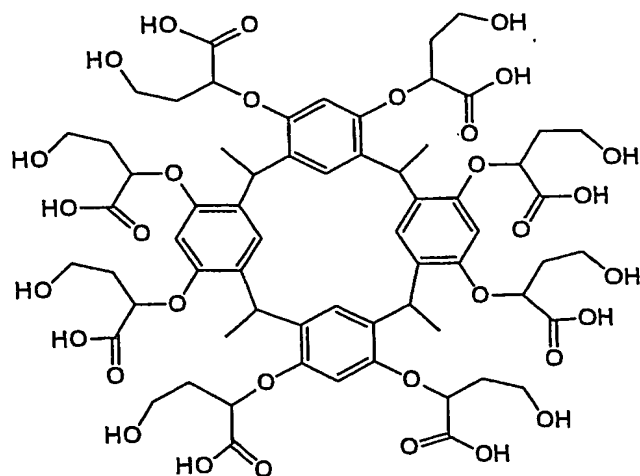
窒素気流下、水素化ナトリウム 3.84 g (0.160mol) をテトラヒドロフラン 40ml に分散し、カリックス[4]レゾルシンアレン 10.8 g (0.020mol) のテトラフラン溶液 80ml を滴下した。滴下後、約 30 分室温で攪拌した後、2-ブロモ-γ-ブチロラクトン 29.7 g (0.160mol)、テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド 2.4 g (7.6mmol) を一度に加え、3 時間還流を行った。次に得られた反応溶液を水 400ml に注いで、酢酸エチルで抽出を行い、有機層を 3 回水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、硫酸ナトリウムを濾別し、ろ液から溶媒を減圧留去、濃縮して、n-ヘキサンで再沈殿し、次いで乾燥することにより、γ-ブチロラクトン化カリックス[4]レゾルシンアレン(V) 14.6 g を得た(分子量 1217)。

30



(V)

上記のように合成した化合物 (V) 7.3 g (6.0mmol) をテトラヒドロフラン 400ml に溶解し, 0.13N テトラメチルアンモニウム水溶液 370ml を加え, 6 時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 200ml を加えて抽出を 2 回行い, 得られた有機層を 200ml の水で 2 回洗浄した。洗浄後, 有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し, その後溶媒を減圧留去して減らし, n-ヘキサン 300 ml へ注いだ。沈殿物を濾別, 乾燥して, γ-ヒドロキシカルボン酸構造を 8 個有する化合物 (VI) 5.3 g (分子量 1361) を得た。



(VI)

この化合物 (VI) を 100 重量部、酸発生剤としてジメチルフェニルスルホニウムトリフレート 21 重量部、2-ベンジルピリジン 0.05 重量部を 1-メトキシ-2-プロパノール 300 重量部に溶解した。これを孔径 $0.20\ \mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

- 5 ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100°C で 90 秒間加熱処理して、膜厚 $0.20\ \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

- 上記のレジスト組成は、酸発生剤の含量が 21 重量部と多く、カリックス[4]レゾルシンアレン構造 1 分子に対して、酸発生剤 1 分子を含有して
10 いる量に相当する。ここで酸発生剤がカリックス[4]レゾルシンアレン構造の環状部に包接されることから、層分離は見られず、均一な塗膜が形成できた。これにより、平均してシクロデキストリン構造に 1 個に対して、酸発生剤 1 個を含ませることが可能であった。したがって、従来レジストにおいては困難であった、酸発生剤をレジスト膜中に均一に分散
15 させつつその濃度を増大させるのが難しいという課題を解決できた。

- 電子線投影露光装置を用いて、このレジスト膜の露光を行った。露光後 120°C で 90 秒間露光後ベークを行った。 23°C のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.048 重量%) で、現像を 10 秒間行い、続いて 15 秒間純水でリンスした。その結果、露光量 $7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の
20 高感度で、ネガ型の 50nm ラインアンドスペースパターンが得られた。エッジラフネスを測定したところ、2nm と極めて小さかった。

- また、このレジスト膜を ArF エキシマレーザステッパー (NA=0.75) を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。その後、上記のプロセス条件の露光後ベーク、及び現像を行った。
25 その結果、露光量 $13\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で、エッジラフネスの極めて小さいネガ型の 80nm ラインアンドスペースパターンが得られた。

実施例 3 :

本発明の別の一実施例として、酢酸 *t*-ブチル化フラーレンを合成した例について述べる。

- 5 窒素気流下、水素化ナトリウム 0.17 g (7.0mmol) をテトラヒドロフラン 10ml に分散し、そこへ市販の水溶性フラーレン C₆₀(OH)_n (n=22-26) 1.13 g (1.0mmol) をテトラヒドロフラン溶液 10ml に分散させて加えた。約 1 時間室温で攪拌した後、プロモ酢酸 *t*-ブチル 0.14 g (7.0mmol)、テトラ *n*-ブチルアンモニウムブロマイド 0.011 g (0.035mmol) を一度
10 に加え、60℃で 1 時間加熱した。次に得られた反応溶液を水 400ml に注いで、析出物を濾別、水洗をして、酢酸 *t*-ブチル化フラーレン 1.05 g を得た (分子量 1933)。

- 得られた酢酸 *t*-ブチル化フラーレン 100 重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート 5 重量部、フェニルピリジン 0.01 重量部
15 をプロピレングリコールモノメチルエーテル 300 重量部に溶解し、孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて、濾過しレジスト溶液とした。

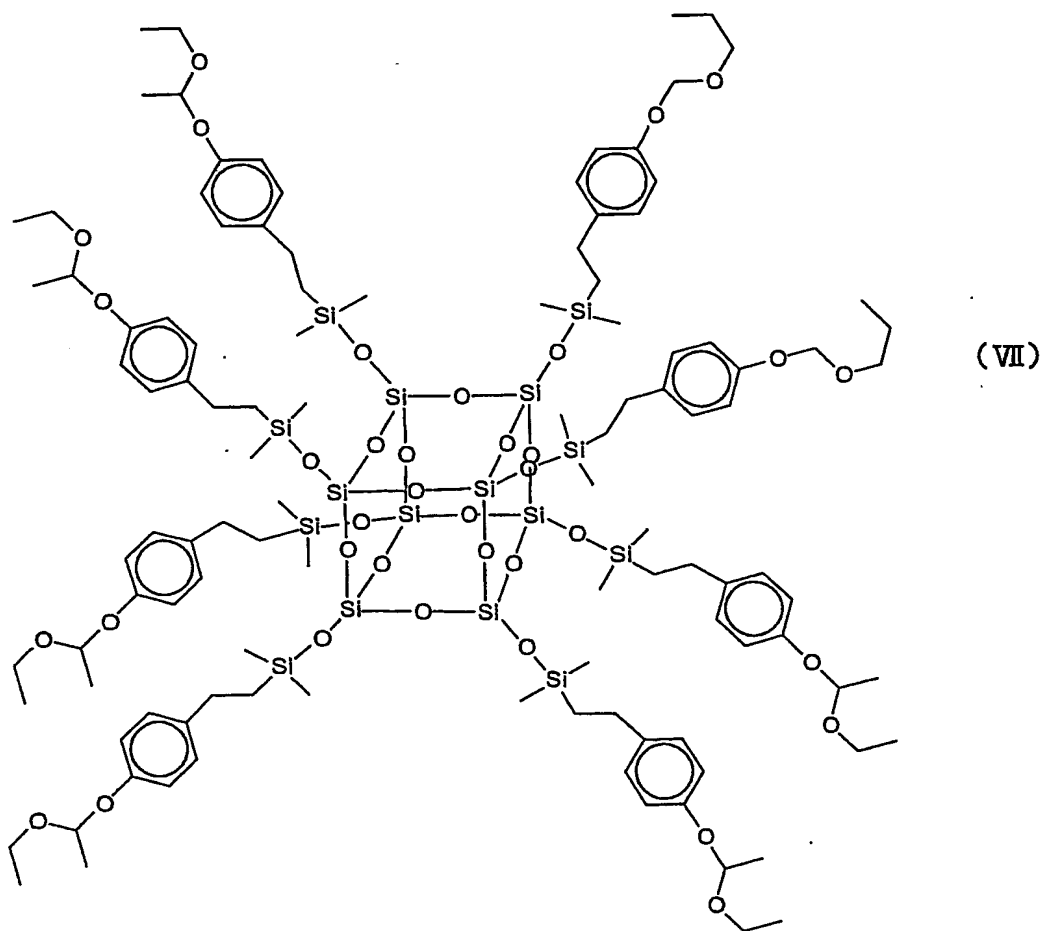
- ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 100nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 50kV の電子線描画
20 装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その後、120℃2 分間の露光後ベークを行い、現像は、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.048 重量%) で 30 秒間行い、続いて 10 秒間純水でリンスした。露光量 22.5 μC/cm² で、ポジ型の 50nm ライン
25 アンドスペースパターンが得られた。得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定したところ、2.5nm と小さいことがわかった。

実施例 4 :

本発明の別の一実施例として、1-エトキシエチル化オクタキス（4-ヒドロキシフェニル）エチルジメチルシロキシ）シルセスキオキサン
5 （VII）を合成した例について述べる。

4-ヒドロキシスチレン 9.4 g、オクタキス（ジメチルシリロキシ）シルセスキオキサン 10.0 g をイソプロパノール 100ml に溶解し、そこに塩化白金酸水和物 0.050 g のイソプロパノール溶液 5ml を加え、室温で 6 時間反応させた。反応後、反応液を水 200ml に入れ、酢酸エチル 200ml
10 を加えて、生成したオクタキス（4-ヒドロキシフェニル）エチルジメチルシロキシ）シルセスキオキサンの抽出を行った。抽出後、水洗を 2 回行い、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去、濃縮して、n-ヘキサンで再沈殿、次いで乾燥することにより、オクタキス（4-ヒドロキシフェニル）エチルジメチルシロキシ）シルセスキオキサン 16.2 g（分子量 1978）を得た。
15

オクタキス（4-ヒドロキシフェニル）エチルジメチルシロキシ）シルセスキオキサン 15.8 g（8.0mmol）をテトラヒドロフランに溶解し、そこへエチルビニルエーテル 4.6 g（0.064mol）、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート 0.30 g を入れ密栓をして、10 時間反応させた。反応
20 後、酢酸エチル 200ml を加えて、150ml 水で水洗を 3 回行った。その後、硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムを濾別し、ろ液を濃縮後、n-ヘキサンで再沈殿、次いで乾燥を行って、1-エトキシエチル化オクタキス（4-ヒドロキシフェニル）エチルジメチルシロキシ）シルセスキオキサン（VII）16.8（分子量 2411）を得た。



得られた 1-エトキシエチル化オクタキス(4-ヒドロキシフェニル)エチルジメチルシロキシ)シルセスキオキサン(VII)100 重量部、酸発生
 5 剤トリフェニルスルホニウムノナフレート 5 重量部、2-ベンジルピリジン 0.01 重量部をシクロヘキサノン 300 重量部に溶解し、孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて、濾過し第 1 のレジスト溶液とした。

次に、上記レジストをイメージング層としていわゆる 2 層レジスト法に適用した例について述べる。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリ
 10 コン基板上に、通常のパラック樹脂を主成分とする第 2 のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 200℃で 15 分間加熱処理して、膜厚 500nm のハ

ードベーク有機膜を形成した。しかる後に、上記第1のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で2分間加熱処理して、膜厚 100nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 50kV の電子線描画装置を用いて、ラインアンドスペースパターンの露光を行った。その後、120℃2
5 分間の露光後ベークを行い、現像は、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38 重量%）で60秒間行い、続いて30秒間純水でリンスした。露光量 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ポジ型の 50nm ラインアンドスペースパターンが得られた。得られたパターンのラインエッジラフネスを走査電子顕微鏡で測定したところ、2nm と小さいことがわかった。

- 10 上記化合物（VII）1分子当たりの保護基の数は8個、その分子量は、約 2400 である。溶解するのに必要な1分子当たり脱保護反応数は、現像液濃度が薄くなるほど増大する。ここでは、6個脱保護したときに溶解が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

次にNaCl板上に上記レジストを塗布した。これに250nmの干渉フ
15 イルターを通して、キセノン水銀ランプの光を照射した。この際、前述の加速電圧 50kV の電子線描画でパターン形成に使用した露光量である $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に感度特性曲線上で相当するKrFエキシマレーザ光を照射した。露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルにより測定した。その結果、露光後ベーク後に8個のうち6個のエトキシエチ
20 ル基がはずれていることがわかった。

さらに上記の第1のレジスト膜に形成したパターンをマスクとして、 O_2 -RIE エッチング装置により、上記ハードベーク有機膜のエッチングを行った。上記レジストは、18重量%のシリコンを含有している。このレジストのエッチレートは、ハードベークしたノボラック樹脂を1とした場合に 1/22 であり、高い選択比でノボラック樹脂にパターンを転写す
25 ることができた。即ち、本実施例の材料により、高精度の2層レジスト

プロセスが可能であった。

また、本実施例による上記第1のレジストは、F₂エキシマレーザの露光波長である157nmでの吸収が比較的小さく、膜厚1 μmでの吸光度が1.9であった。そこで本レジストを上記と同様のプロセス条件で、膜厚
5 100nmでF₂エキシマレーザステッパー（NA 0.80）を用いて評価したところ、露光量17mJ/cm²で、エッジラフネスの極めて小さいポジ型の60nmラインアンドスペースパターンが得られた。

また、上記実施例では、ポジ型レジストについて述べたが、実施例2
同様に、オクタキス（ジメチルシリロキシ）シルセスキオキサンを母核
10 分子として、その周囲に酸触媒反応により極性から非極性に転換する反応基を導入してネガ型レジストを構成することもできる。かかる反応基としては、たとえばγ-ヒドロキシカルボン酸構造を用いることができる。

以上、本実施例によれば、エッジラフネスの極めて小さな高精度の2
15 層レジストプロセスが可能である。

実施例5：

本発明の別の一実施例として、母核として多核フェノールを用いたポ
20 ジ型レジストを合成した例について述べる。

TPPA-1000P（本州化学工業㈱）5gを酢酸エチル100mlに溶解し、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン5.0g、塩酸0.02gを加え、室温で20時間攪拌した。溶液に、2%水酸化カリウム水溶液100mlを添加分液し、有機層を100mlの水で3回洗浄し、溶媒を減
25 圧乾燥し、THPによりフェノール性水酸基を保護したTPPA-1000P（白色固体）5.5gを得た。このときの保護化率は、80.0%

であつた。

上記THPによりフェノール性水酸基を保護したTPPA-1000
P:100重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムパーフル
オロブタンスルホネート5重量部を2-ヘプタノンに溶解させ、これを、
5 孔径0.2 μm のテフロンメンブレンフィルタで濾過し本発明によるポ
ジ型感光性樹脂組成物の溶液を調合した。

比較のため、ベース樹脂としてノボラック樹脂:100重量部、溶解
阻害剤として合成例で示したTHPによりフェノール性水酸基を保護し
たTPPA-1000P:20重量部、酸発生剤としてトリフェニルス
10 ルホニウムパーフルオロブタンスルホネート5重量部を2-ヘプタノン
に溶解させ、これを、孔径0.2 μm のテフロンメンブレンフィルタで
濾過し比較用のポジ型感光性樹脂組成物の溶液を調合した。この様に、
THPによりフェノール性水酸基を保護したTPPA-1000Pを、
化学増幅系レジストに溶解阻害剤として混合された例はすでに知られて
15 いる。

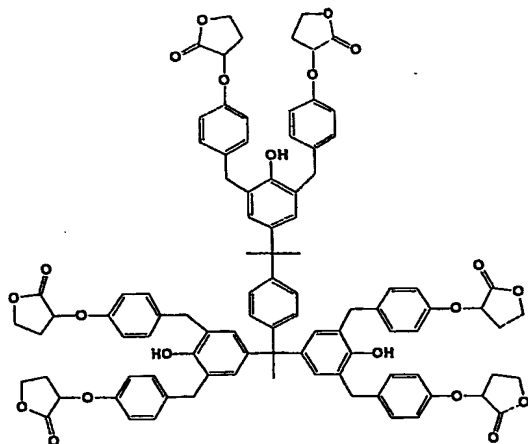
上記2種類の感光性樹脂組成物溶液の各々に対して、これをシリコン
ウエハ上に滴下、回転塗布後120℃、2分間熱処理して、各々厚さ0.
4 μm の塗膜を得た。電子線描画装置(電子線の加速電圧は50kV)で、
テストパターンを描画後、100℃、2分間熱処理し、その後水酸化テ
20 トラメチルアンモニウム水溶液を現像液に用いて60秒間現像したとこ
ろ、適当な電子線照射量(約10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)で0.1 μm の良好なポジ
型パターンを得た。パターンのラインエッジラフネスについて測定した
ところ、比較用のレジストでは8nmであつたのに対し、本発明によるレ
ジストの場合約3nmに低減された。比較例では、レジストを構成するマ
25 トリクスの主成分は従来ポリマーなのでエッジラフネスは従来型のレジ
ストと同様であるのに対して、本実施例では、ラフネスが減少した。

上記 T H P によりフェノール性水酸基を保護した T P P A - 1 0 0 0 P 1 分子当たりの保護基の数は、6 個、その分子量は、約 1500 である。溶解するのに必要な 1 分子当たり脱保護反応数は、現像液濃度が薄くなるほど増大する。ここでは、4 個脱保護したときに溶解が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

实施例 6：

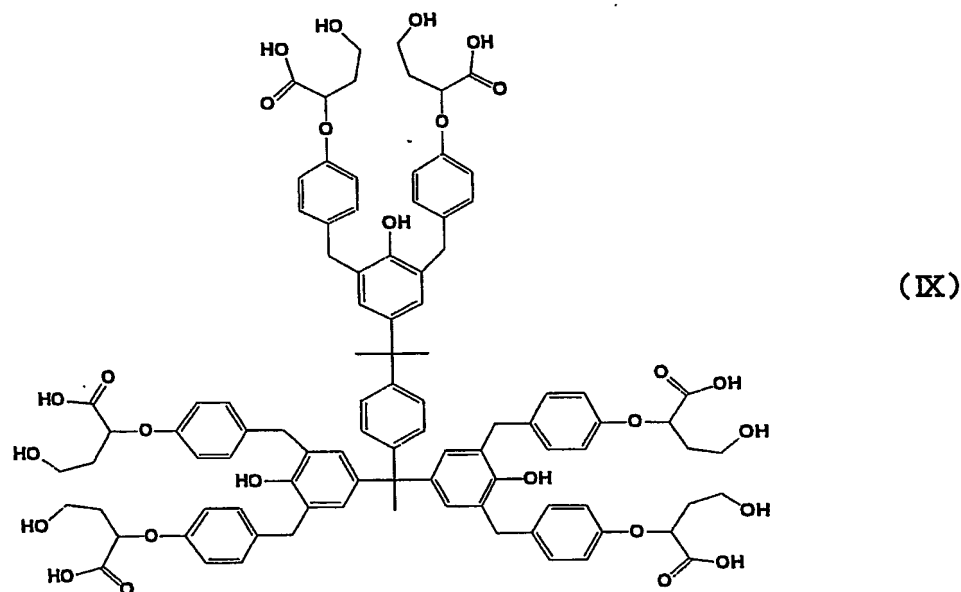
本発明の別の一実施例として、母核として多核フェノールを用いたネガ型レジストを合成した例について述べる。

- 10 多核フェノール化合物としてTPPA-1000P(本州化学工業製)
10.0g(9.42mmol)と、2-ブロモ-γ-ブチロラクトン9.
33g(56.5mmol)をテトラヒドロフラン500mlに溶解し、そこ
に、水素化ナトリウム2.71g(113mmol)を徐々に加えた。室温
で12時間攪拌後、沈殿している臭化ナトリウムを濾別した。濾液に酢
15 酸エチル500mlを加え、希塩酸500ml、続いて水500mlで洗浄し
た。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧
留去して減らし、n-ヘキサン/テトラヒドロフラン混合溶液300ml
へ注いだ。沈殿物を濾別して、化合物(VIII)を得た。



(VIII)

上記のように合成した化合物 (VIII) 5.0 g (3.19 mmol) をテトラヒドロフラン 330 ml に溶解し、0.13 N テトラメチルアンモニウム水溶液 221 ml を加え、6 時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 330 ml を加えて抽出を
 5 2 回行い、得られた有機層を 200 ml の水で 2 回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、*n*-ヘキサン 300 ml へ注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、 γ -ヒドロキシカルボン酸構造を 6 個有する化合物 (IX) を得た。



10 この化合物 (IX) 100 重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフレート 10 重量部、2-ベンジルピリジン 0.05 重量部を 1-メトキシ-2-プロパノール 1000 重量部に溶解した。これを孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記の
 15 レジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100 $^{\circ}\text{C}$ で 90 秒間加熱処理して、膜厚 0.35 μm のレジスト膜を形成した。

電子線投影露光装置を用いて、このレジスト膜の露光を行った。露光後

120℃で90秒間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38重量%）で、現像を10秒間行い、続いて15秒間純水でリンスした。その結果、エッジラフネスの極めて小さいネガ型のレジストパターンを形成した。

- 5 また、このレジスト膜をArFエキシマレーザステッパー（NA=0.60）を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。その後、上記のプロセス条件の露光後ベーク、及び現像を行った。その結果、露光量15mJ/cm²で、エッジラフネスの極めて小さいネガ型の0.10μmラインアンドスペースパターンが得られた。
- 10 NaCl板上に塗布した上記レジストに、ArFエキシマ光を15mJ/cm²照射し、露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルをパーキンエルマー社製FT-1720Xにより測定した。その結果、露光後ベーク後にカルボン酸及び水酸基に起因する3300cm⁻¹のピークが完全に消失していることがわかった。またカルボン酸の1705cm⁻¹の
- 15 ピークが消失して、ラクトンに起因する1770cm⁻¹のピークが出現していることがわかった。これらの吸収ピークの変化から、露光前にあった1分子当たり6個のγ-ヒドロキシカルボン酸が、露光後に全てラクトン化していることがわかった。

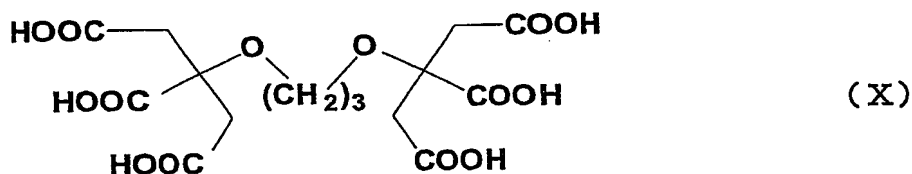
- なおここでは、多核フェノールと反応させるラクトン化合物として、2
- 20 ーブロモーγーブチロラクトンを用いたが、それ以外に2ーブロモー3ージメチルーγーブチロラクトン、2ーブロモーδーバレロラクトンなどを用いることができる。

- 上記化合物（X）1分子当たりの反応基の数は6、その分子量は、1600である。溶解するのに必要な1分子当たりラクトン化反応数は、現像液
- 25 濃度が濃くなるほど増大する。本実施例では、5個の反応基がラクトン化したときに不溶化が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

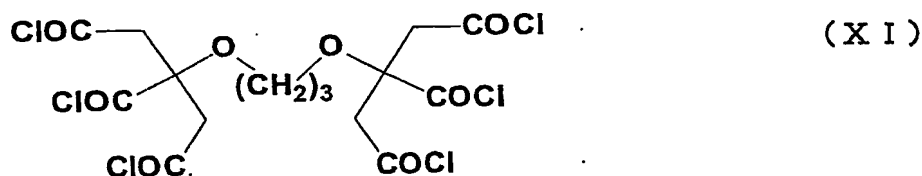
実施例 7 :

本発明の別の一実施例として、母核にステロイド骨格を用いたネガ型レジストを合成した例について述べる。

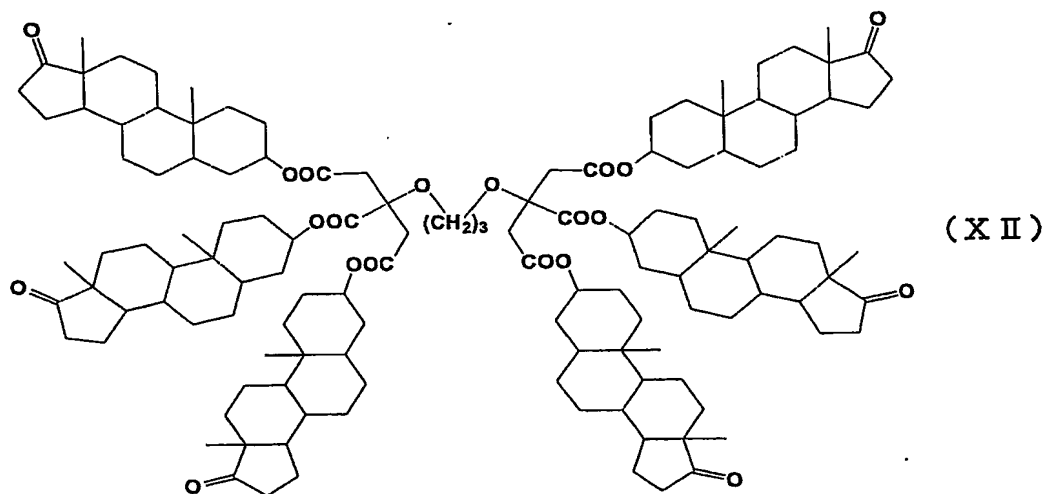
- 5 クエン酸 50.0 g (260 mmol), 1, 3-ジヨードプロパン 38.5 g (130 mmol) をテトラヒドロフラン 500 ml に溶解し, そこに, 水素化ナトリウム 9.4 g (390 mmol) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌後, 沈殿しているヨウ化ナトリウムを濾別した。濾液に酢酸エチル 500 ml を加え, 希塩酸 500 ml で洗浄した。洗浄後, 有機層を無
- 10 水硫酸ナトリウムで乾燥し, その後溶媒を減圧留去して減らし, n-ヘキサン/テトラヒドロフラン混合溶液 300 ml へ注いだ。沈殿物を濾別して, 化合物 (X) を得た。



- 15 得られた上記の化合物 (X) 10.0 g (23.6 mmol) と塩化チオニル 84.1 g (707 mmol) およびジメチルホルムアミド 1 滴を混合し, 攪拌下, ガスの発生が停止するまで 4 時間還流した。還流後, 未反応の塩化チオニルを減圧留去し, 酸塩化物 (X I) を得た。



次に、*trans*-アンドロステロン 10.0 g (34.4 mmol) とピリジン 4.09 g (51.6 mmol) をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、そこに酸塩化物 (X I) 3.07 g (5.74 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解した溶液を 0℃ で滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌し、更に 6 時間加熱還流した。還流後、沈殿しているピリジンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル 300 ml を加え、水 200 ml で 3 回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、ヘキサン/テトラヒドロフラン混合溶液 500 ml へ注いだ。沈殿物を濾別して、化合物 (X II) を得た。

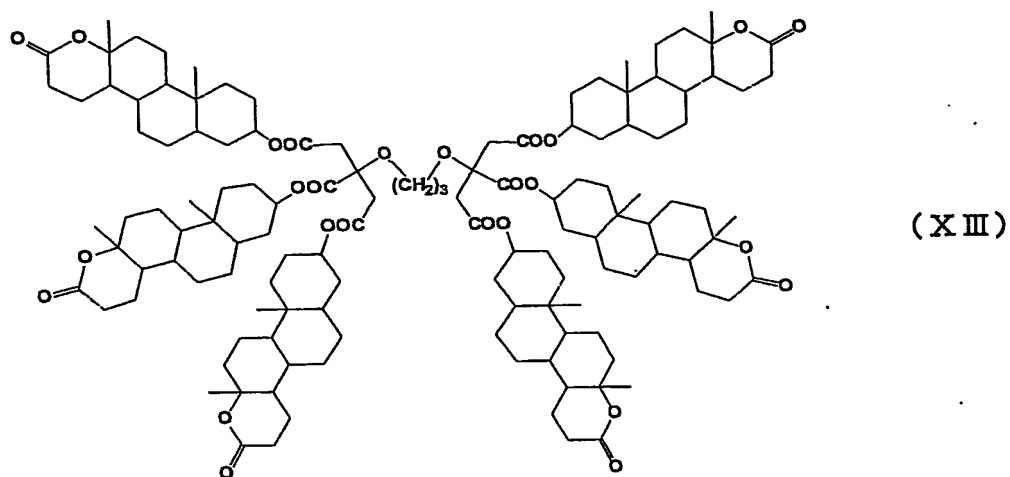


10

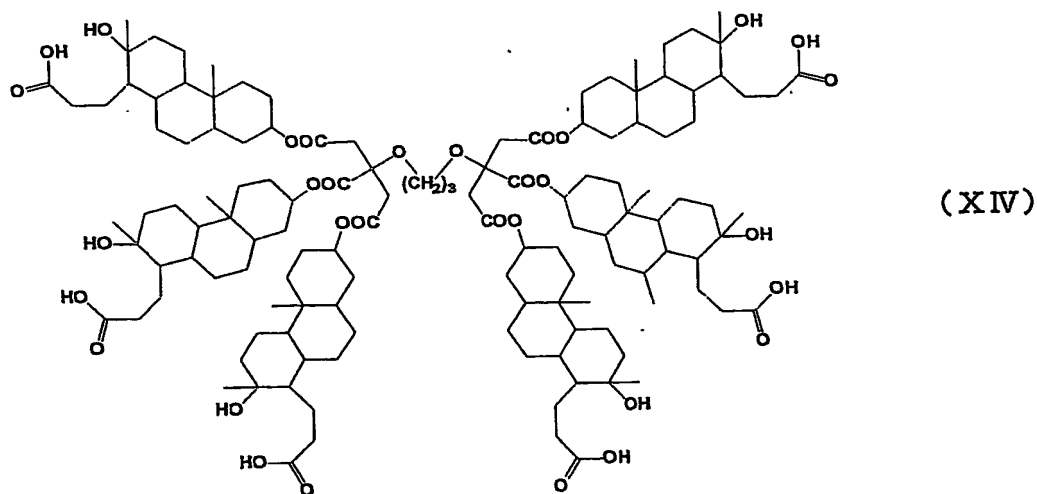
得られた化合物 (X II) 5.0 g (2.43 mmol) を酢酸 150 ml に溶解し、過酸化水素水 50 ml と *p*-トルエンスルホン酸 0.5 g を加え、50℃ で 12 時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、1 l の水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、 δ -ラクトン構造を有する化合物 (X III) を得た。

15

43



上記のように合成した化合物 (XIII) 3.0 g (1.39 mmol) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解し, 0.13 N テトラメチルアンモニウム水溶液 65 ml を加え, 6 時間攪拌した。それに塩酸水溶液を徐々に
 5 加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約 200 ml を加えて抽出を 2 回行い, 得られた有機層を 200 ml の水で 2 回洗浄した。洗浄後, 有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し, その後溶媒を減圧留去して減らし, n-ヘキサン 300 ml へ注いだ。沈殿物を濾別, 乾燥して, δ -ヒドロキシカルボン酸構造を 6 個有する化合物 (XIV) を得た。



この化合物 (XIV) 100 重量部, 酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフレート 10 重量部, 2-ベンジルピリジン 0.05 重量部を 1-メトキシ-2-プロパノール 1000 重量部に溶解した。これを孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて濾過し, レジスト溶液とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に, 上記
5 レジスト溶液を回転塗布し, 塗布後 100°C で 90 秒間加熱処理して, 膜厚 0.35 μm のレジスト膜を形成した。

電子線投影露光装置を用いて, このレジスト膜の露光をおこなった。露光後 120°C で 90 秒間露光後ベークを行った。23°C のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (2.38 重量%) で, 現像を 10
10 秒間行い, 続いて 15 秒間純水でリンスした。その結果, エッジラフネスの極めて小さいレジストパターンを形成した。

また, このレジスト膜を ArF エキシマレーザステッパー (NA=0.60) を用いて, レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。その後, 上記のプロセス条件の露光後ベーク, 及び現像を行っ
15 た。その結果, 露光量 10 mJ/cm² で, エッジラフネスの極めて小さいネガ型の 0.10 μm ラインアンドスペースパターンが得られた。

NaCl 板上に塗布した上記レジストに, ArF エキシマ光を 10 mJ/cm² 照射し, 露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルを測定
20 した。その結果, 露光後ベーク後にカルボン酸及び水酸基に起因する 3300 cm⁻¹ のピークが完全に消失していることがわかった。またカルボン酸の 1700 cm⁻¹ のピークが消失して, ラクトンに起因する 1740 cm⁻¹ のピークが出現していることがわかった。これらの吸収ピークの変化から, 露光前にあった 1 分子当たり 6 個の δ -ヒドロキシカルボン
25 酸が, 露光後に全てラクトン化していることがわかった。

なお, ステロイド骨格を用いたネガ型レジストとしては既に例があるが,

レジストを構成するマトリックスの主成分は従来型ポリマーなので、エッジラフネスは従来型のレジストと同様である。これに対して、本実施例では、ラフネスが減少した。

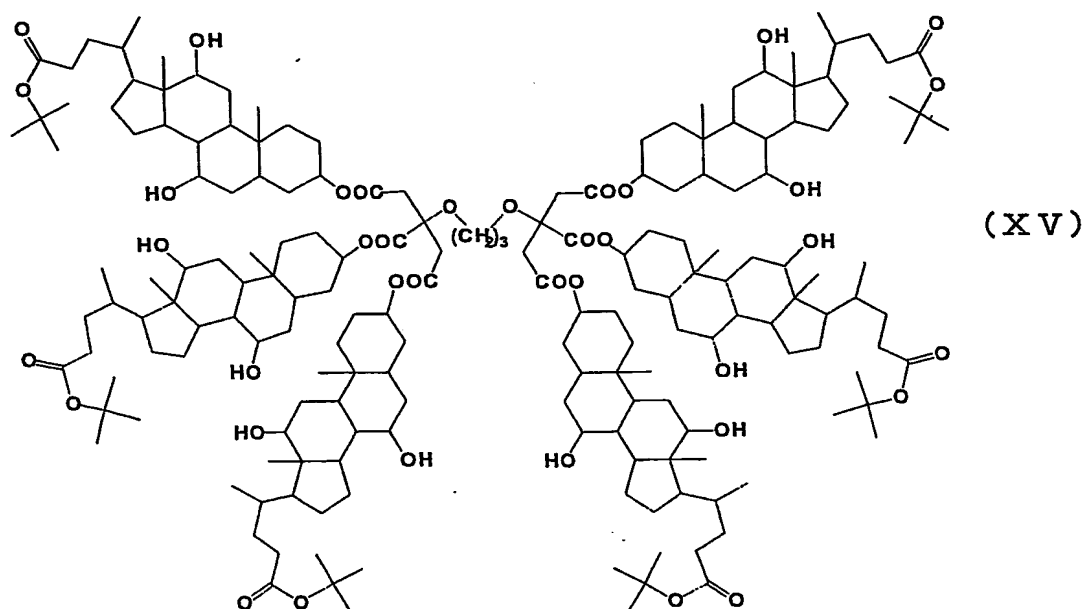
上記化合物 (XIV) 1 分子当たりの反応基の数は 6、その分子量は、2275

- 5 である。溶解するのに必要な 1 分子当たりラクトン化反応数は、現像液濃度が濃くなるほど増大する。本実施例では、6 個の反応基がラクトン化したときに不要化が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

10 実施例 8 :

本発明の別の一実施例として、母核にステロイド骨格を用いたポジ型レジストを合成した例について述べる。

- 15 コール酸 *tert*-ブチルエステル 10.0 g (21.5 mmol) とピリジン 2.55 g (32.3 mmol) をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、そこに酸塩化物 (XI) 1.92 g (3.59 mmol) をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解した溶液を 0℃ で滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌し、更に 6 時間加熱還流した。還流後、沈殿しているピリジンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル 300 ml を加え、水 200 ml で 3 回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その
- 20 後溶媒を減圧留去して減らし、ヘキサン/テトラヒドロフラン混合溶液 500 ml へ注いだ。沈殿物を濾別して、化合物 (XV) を得た。



- この化合物 (XV) 100 重量部, 酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフレート 10 重量部, 2-ベンジルピリジン 0.05 重量部をプロピレングリコールメチルアセテート 1000 重量部に溶解した。
- 5 これを孔径 0.20 μm のテフロンフィルターを用いて濾過し, レジスト溶液とした。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に, 上記のレジスト溶液を回転塗布し, 塗布後 100°C で 90 秒間加熱処理して, 膜厚 0.35 μm のレジスト膜を形成した。

- 電子線投影露光装置を用いて, このレジスト膜の露光をおこなった。
- 10 露光後 120°C で 90 秒間露光後ベークを行った。23°C のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (0.05 重量%) で, 現像を 10 秒間行い, 続いて 15 秒間純水でリンスした。その結果, エッジラフネスの極めて小さいレジストパターンを形成した。

- また, このレジスト膜を ArF エキシマレーザステッパー (NA = 0.60) を用いて, レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。その後, 上記のプロセス条件の露光後ベーク, 及び現像を行っ
- 15

た。その結果、露光量 20 mJ/cm^2 で、エッジラフネスの極めて小さいネガ型の $0.10 \mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

上記化合物 (X V) 1 分子当たりの保護基の数は 6 個、その分子量は、3100 である。溶解するのに必要な 1 分子当たり脱保護反応数は、現像液濃度が薄くなるほど増大する。ここでは、6 個脱保護したときに溶解が生じるような濃度に現像液濃度を設定した。

NaCl 板上に塗布した上記レジストに、ArF エキシマ光を 20 mJ/cm^2 照射し、露光前および露光後ベーク後の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、露光後ベーク後にカルボン酸に起因する 3300 cm^{-1} のピークが出現していることがわかった。またカルボン酸の 1700 cm^{-1} のピークが出現して、tert-ブチルエステル基に起因する 1720 cm^{-1} のピークが完全に消失していることがわかった。これらの吸収ピークの変化から、露光前にあった 1 分子当たり 6 個の tert-ブチルエステル基が、露光後に全て脱保護していることがわかった。

なおここでは、tert-ブチルエステルを有するステロイド化合物として、コール酸 tert-ブチルエステルを用いたが、それ以外にデオキシコール酸 tert-ブチルエステル、リトコール酸 tert-ブチルエステル、ウルソデオキシコール酸 tert-ブチルエステルなどを用いることができる。

また、ステロイド骨格を用いたポジ型レジストとしては既に例があるが、レジストを構成するマトリクスの主成分は従来型ポリマーなので、エッジラフネスは従来型のレジストと同様である。これに対して、本実施例では、ラフネスが減少した。

25 実施例 9 :

ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、実施例 1 記載

のポジ型レジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 150nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に加速電圧 100kV の電子線投影露光装置を用いて、様々なパターンを投影露光し、さらに 120℃、3 分間の露光後ベークを行った。しかる後に、上記ウエハーを下記のごとく超臨界現像装置を用いて現像してネガ型パターンを得た。

まず、上記ウエハーを超臨界現像用高圧チェンバーに設置した後、液化 2 酸化炭素 (CO_2) を導入する。チェンバーを液化 2 酸化炭素で満たした後、圧力を臨界圧 (7.38MPa) 以上に上昇し、次に温度を臨界温度 (31.1℃) 以上に上昇させてチェンバー内を 2 酸化炭素の超臨界状態とする。この状態を一定期間保持した後、圧力を下げてチェンバー内を気相とする。しかる後に、ウエハーをチェンバーから外部へ取り出した。上記 2 酸化炭素の超臨界状態において、上記レジストの未露光部は非極性のため超臨界 2 酸化炭素中に溶出する一方、露光による脱保護化により極性化した部分は溶解せずに残存し、パターンが形成された。超臨界状態における表面張力はほぼ 0 であるため、超臨界から気相への転換(ウエハーの乾燥)過程においてレジストパターンに働く表面張力は非常に小さく、従ってレジストパターンの変形や倒れ等が抑制された。

本実施例により、40 nm のラインアンドスペースパターンをレジストパターン倒れを生じることなく形成することができた。得られたパターンのラインエッジラフネスが、ポリマーをベースとする従来型のレジストと比較して小さいことは他実施例と同様である。

本実施例の超臨界現像は、本発明の他の実施例に示した他のレジスト材料にも適用可能である。例えば実施例 1 に示したネガ型レジストに対してこれを行うことにより、ラインエッジラフネスの小さなポジ型パターンをレジストパターン倒れを生じることなく形成することができる。

実施例 10 :

- ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、実施例 2 記載のネガ型レジスト溶液を回転塗布し、塗布後 100℃で 2 分間加熱処理して、膜厚 150nm のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に EUV 縮小投影露光装置を用いて様々なパターンを投影露光し、所定の熱処理、現像を行ない、エッジラフネスの極めて小さいレジストパターンを形成した。その後、上記レジストパターンに対し DUV キュアリングを行った。上記レジストパターンをマスクとしたドライエッチングにより上記下地膜を加工し、レジストパターンを下地膜に転写した。ドライエッチング時の基板温度上昇に関わらず、エッチング中もレジストパターンは比較的良好な（角張った）形状を保ち、エッジラフネスの極めて小さくかつ良好な形状の下地パターンが得られた。ここでは、KrF 露光対応レジスト用 DUV キュアリング装置を利用したが、これに限らない。又、EB キュアリングを行って同様の効果を得た。ArF レジスト用 EB キュアリング装置を利用したが、これに限らない。一方、上記キュアリングを行なわないでドライエッチングした場合には、ドライエッチング中の基板温度上昇によりレジストが熱変形するため、下地へのパターン転写における寸法シフトが増大するという問題があった。
- 20 本実施例のキュアリング処理は、本発明に示した他のレジスト材料にも適用可能である。

実施例 11 :

- 本実施例では、実施例 1 の材料を用いた半導体装置の作製方法について図 1 から図 4 を用いて説明する。図 1 は、典型的な論理 L S I
- 25 (半導体集積回路装置) における論理ゲートの一部 (2 入力 NAND ゲ

ート回路)を示す平面図である。2個のn型MOSトランジスタ素子nMOS1は、半導体基板に形成されたp型ウエル領域PWの表面のn型半導体領域n1上に、2個のp型MOSトランジスタ素子pMOS1は、n型ウエル領域NWの表面のp型半導体領域p1上に、それぞれ形成されている。ゲート電極2A及び2Bは、nMOS1およびpMOS1に共有となっている。ゲート電極2Aは、例えば低抵抗多結晶シリコンの単体膜、低抵抗多結晶シリコン膜の上部にシリサイド層を設けたポリサイド構造、低抵抗多結晶シリコン膜上に窒化タングステン等のようなバリア膜を介してタングステン等のような金属膜を堆積してなるポリメタル構造、あるいは絶縁膜に掘られた溝内に窒化チタン等のようなバリア膜を堆積しさらにその上に銅等のような金属膜を埋め込むことで形成されたダマシ

5 ンゲート電極構造で構成されている。ゲート電極2Aの下方のゲート絶縁膜下部の半導体基板部分はチャネル領域となる。

10

配線3Aは、例えば高電位(例えば0.5Vから1.5V程度)側の電源配線であり、コンタクトホールCNT1を通じて図1に示した様にp型半導体領域p1と電氣的に接続されている。また、配線3Bは、例えば低電位(例えば0V程度)側の電源配線であり、コンタクトホールCNT2を通じて図1に示した様にn型半導体領域n1と電氣的に接続されている。配線3Cは、上記回路の入力配線であり、コンタクトホールCNT3を通じてゲート電極2Aの幅広部分で接触し電氣的に接続されている。配線3Dは、コンタクトホールCNT4及び5を通じてn型半導体領域n1およびp型半導体領域p1の両方に電氣的に接続されている。配線4Aは、スルーホールTH1を通じて配線3Dと電氣的に接続されている。配線3Aから3Dはいわゆるセル内配線であり、全て第1配線層に形成されている。実際の集積回路は、上記と同様の要素を含む様々な種類の多数の論理ゲートを含み、これらの論理ゲートが第1層から第

15

20

25

5 層配線層の配線によって互いに接続されている。

図 2 は、上記半導体装置の製造プロセスを、デバイスの典型的な部分の断面図を用いて示した模式図である。まず、Si 基板 20 に素子分離領域 21 を形成した後（図 2 第 1 段）、MOS トランジスタ 22 を形成し（図 2 第 2 段）、さらにコンタクトホール 23、第 1 層配線 24 と配線間絶縁膜 25 を形成し（図 2 第 3 段）、その上に層間絶縁膜 26 と接続孔 27 を形成し、さらに第 2 層配線 28 及び配線間絶縁膜 29 を形成する（図 2 第 4 段）。第 3 層以上の配線（図示せず）についても同様にして形成する。本実施例では、上記素子分離領域 21、MOS トランジスタのゲート、コンタクトホール 23、第 1 層配線 24、接続孔 27、第 2 層配線 28 の各パターンを形成する際に、各パターン形成に使用した露光方法に応じて本発明による感放射線材料を利用した。以下、このうちのいくつかの工程についてさらに詳しく説明する。

まず、特に高い精度の要求されるゲートパターン形成についてさらに説明する。なお、全チップに占めるゲートパターンの面積比率は小さい。素子分離領域 21 を形成したデバイスの主面上に、ゲート絶縁膜 30、ゲート積層膜 31（ハードマスク膜を含む）を積層形成した後、実施例 1 記載のネガ型レジスト材料を塗布後、所定の熱処理工程を行い、レジスト膜 32 を形成した（図 3（a））。続いて、極紫外（EUV）投影露光装置及び所望のゲート及びゲート間を接続するための同層配線パターンを形成した極紫外（EUV）投影露光用反射型マスクを用いて、上記マスク上のパターンを上記レジスト膜 32 に投影露光した。その後所定の熱処理工程を行ない、さらにアルカリ現像液を用いた現像処理により、極紫外（EUV）露光部以外の領域を除去し、レジストパターン 33 を形成した（図 3（b））。レジストパターン 33 は、上記所望のパターンが覆われるように平面的に形成された。その後、そのレジストパターン 33 をエッチ

ングマスクとして、そこから露出するゲート堆積膜 3 1 をエッチングし、ゲートパターン 3 4 を形成した後、レジストパターン 3 3 を除去し、所望のゲート及びゲート間を接続するための同層配線パターンを形成した (図 3 (c))。

- 5 本実施例では、実施例記載の材料を利用することにより、ラフネスの小さなゲートパターンを高精度で形成可能のため、ラフネスに起因する局所的な短チャンネル効果による素子性能劣化等のない、高性能の半導体装置を製造することができた。また、本実施例ではネガ型レジストを用いるため、ゲートパターン部を反射面とする反射型マスクとなるが、
- 10 全チップに占めるゲートパターンの面積比率は小さいので、マスクに占める反射面の割合が小さくなるため (いわゆるダークフィールド型)、反射面の位相欠陥が出現する確率が小さくなり、マスク製造歩留り及びチップ製造歩留りが向上した。

- 次に、製造工程の後半部分に適用した一例として、本発明によるデュ
- 15 アルダマシン法による銅配線の形成方法を説明する。まず図 4 (a) に示すように表面の平滑化された配線基板 4 0 上に、低誘電率層間膜 4 1、キャップ膜 4 2 を堆積し、実施例 2 記載のポジ型レジスト材料を塗布後、所定の熱処理工程を行い、レジスト膜 4 3 を形成した (図 4 (a))。続いて、所望の接続孔パターンを反射パターンとして持つ極紫外 (EUV) 投影露光用反射型マスクを極紫外 (EUV) 投影露光装置を用いて、上記レジ
- 20 スト膜 4 3 に投影露光した。その後所定の熱処理工程を行ない、さらにアルカリ現像液を用いた現像処理により、極紫外 (EUV) 露光領域を除去し、所望の接続孔位置上に開口を有するレジストパターン 4 4 を形成した (図 4 (b))。その後、上記レジストパターン 4 4 をエッチングマス
- 25 クとして、そこから露出するキャップ膜及び低誘電率層間膜をエッチングした後、レジストパターン 4 4 を除去し (図 4 (c))、接続孔 4 5 を

- 形成した。次に、実施例 1 記載のネガ型レジスト材料を塗布後、所定の熱処理工程を行い、レジスト膜 4 6 を形成した (図 4 (d))。続いて、所望の配線溝パターン以外の領域を反射パターンとして持つ極紫外 (EUV) 投影露光用反射型マスクを極紫外 (EUV) 投影露光装置を用いて、
- 5 上記レジスト膜 4 6 に投影露光した。その後所定の熱処理工程を行ない、さらにアルカリ現像液を用いた現像処理により、極紫外 (EUV) 光露光部以外の領域を除去し、所望の配線溝部に開口を有するレジストパターン 4 7 を形成した (図 4 (e))。その後、そのレジストパターン 4 7 をエッチングマスクとして、そこから露出するキャップ膜及び低誘電率層間
- 10 膜をエッチングした後、レジストパターン 4 7 を除去し (図 4 (f))、所望の配線溝 4 8 を形成した。その後、配線孔や溝に銅を埋め込み CMP を行って図 4 (g) に示すように銅配線 4 9 を形成した。この方法によって電気抵抗のバラツキや断線といった問題のない電氣的信頼性の高い配線を寸法精度高く形成することができた。特に、配線孔形成後、低誘電
- 15 率層間膜上溝パターン加工用レジストパターン形成において、従来ポジ型レジストで顕著であったいわゆるポイズニングによるレジスト解像不良を抑制することができた。これにより、従来光露光法では困難だった微細ピッチ配線を有する半導体集積回路を、高精度、高歩留り、高スループットで作製することが可能であった。
- 20 本実施例では主たる露光方法として極紫外 (EUV) 投影露光法を用いたが、これに限らず様々な方法を用いることができる。例えば、電子線投影露光方法や、ArF エキシマレーザ露光方法等を用いてもよい。その場合、感放射線材料としては、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で適宜変更することが好ましい。また、上記は半導体装置の製造方法に関するも
- 25 のであったが、特にそれに制限されることはない。例えば液晶ディスプレイ、磁気ヘッド、光ディスク原版、磁気ディスク原版 (パターンドメ

ディア)、光集積回路、各種MEMS (マイクロエレクトロメカニカルシステム) 等、エネルギー線を照射することによって感応基板上にパターン転写を行うものであれば同様な手法を用いることによって応用可能である。

5

実施例 12 :

本実施例では、実施例 2 の材料を用いた半導体メモリ素子の作製方法について図 5 及び図 6 を用いて説明する。図 5 は素子の製造の主な工程を示す断面図である。図 5 (a) に示すように、P 型の Si 半導体 50 を基板に用い、その表面に公知の素子分離技術を用い素子分離領域 51 を形成する。次に、例えば厚さ 150 nm の多結晶 Si と厚さ 200 nm の SiO₂ を積層した構造のワード線 52 を形成し、さらに化学気相成長法を用いて例えば 150 nm の SiO₂ を被着し、異方的に加工してワード線の側壁に SiO₂ のサイドスペーサ 53 を形成する。次に、通常の方法で n 拡散層 54 を形成する。次に図 5 (b) に示すように、通常的工程を経て多結晶 Si または高融点金属金属シリサイド、あるいはこれらの積層膜からなるデータ線 55 を形成する。次に図 5 (c) に示すように、通常的工程を経て多結晶 Si からなる蓄積電極 56 を形成する。その後、Ta₂O₅、Si₃N₄、SiO₂、BST、PZT、強誘電体、あるいはこれらの複合膜などを被着し、キャパシタ用絶縁膜 57 を形成する。引き続き多結晶 Si、高融点金属、高融点金属シリサイド、あるいは Al、Cu 等の低抵抗な導体を被着しプレート電極 58 を形成する。次に図 5 (d) に示すように、通常的工程を経て配線 59 を形成する。次に通常の配線形成工程やパッシベーション工程を経てメモリ素子を作製した。なお、ここでは、代表的な製造工程のみを説明したが、これ以外は通常の製造工程を用いた。

25

本実施例では、上記様々な素子構造のパターン形成を、本発明による

レジストとA r Fエキシマレーザ露光を用いて行った。特に、素子分離領域、ワード線、データ線の各パターンの形成には周期型位相シフトマスクとネガ型レジストを組み合わせ、又、蓄積電極パターンの形成には周期型位相シフトマスクとポジ型レジストを組み合わせ用いた。

- 5 なお、例えばパッシベーション工程での導通孔形成工程や、イオン打ち込みマスク形成用工程のパターン形成等、パターンの寸法の比較的大きい工程には本発明によるレジスト材料は適用しなかった。

次に、リソグラフィで形成したパターンについて説明する。図6は製造したメモリ素子を構成する代表的なパターンのメモリ部のパターン配置を示す。60がワード線、61がデータ線、62がアクティブ領域、
10 63が蓄積電極、64が電極取り出し孔のパターンである。この例においても、ここに示した64の電極取り出し孔形成以外のすべてに本発明の実施例のパターン形成を用いた。ここに示したパターン形成以外でも最小設計ルールを用いている工程では本発明を用いた。

- 15 本発明を用いて作製した素子は、従来法を用いて作製した素子と比較するとパターン間の寸法を小さくできた。そのため同じ構造の素子が小さくでき、半導体素子を製造する際に1枚のウエハから製造できる個数が増えて、歩留まりが向上した。

20 産業上の利用可能性

以上、本発明によれば、パターン化した放射線をレジスト膜に照射してパターンを形成することにより半導体装置を製造する際、上記レジストを、放射線照射により酸触媒を生じる酸発生基と、上記酸触媒により極性変換反応を生じる4以上の確定した数の反応基を含む5000以下
25 の確定した分子量を有するシクロデキストリン、カレックスアレン、多核フェノール、デンドリマー、フラレン、クラウンエーテル、アンド

ロステロン誘導体、シリコン (Si) 系モノマー・オリゴマー等の誘導体分子（平均的直径が 2nm 以下であることが望ましい）を主成分として構成することにより、上記 1 個の分子が溶解性を獲得するのに要する酸触媒反応数を 4 以上とするか、又は、上記反応基間の平均距離（反応基濃度の 3 乗根の逆数）を上記パターンの最小寸法の 1 % 以下とする。又、必要に応じて、上記酸発生基を含む酸発生剤分子を上記分子に包接するか、又は、上記酸発生基を上記分子に結合することにより、上記露光部に発生した酸触媒分子間の平均距離（酸濃度の 3 乗根の逆数）を転写する最小パターン寸法の 5 % 以下、発生した酸の拡散長を転写する最小パターン寸法の 15 % 以下とする。これにより、高解像度かつ高感度で、しかもエッジラフネスの小さなパターン形成方法を用いて、高性能かつ高集積の半導体装置もしくは半導体集積回路を、低コストで製造することができる。

又、保護基で保護された水酸基の脱保護反応を用いたポジ化反応、又は、ラクトン化反応、ピナコール転移等のカルビノール分子内脱水反応等を用いたネガ化反応を使い分けることにより、電子線投影露光法や極紫外 (EUV) 投影露光法を用いて半導体集積回路装置の様々な層に対して常にダークフィールドマスクとすることが可能となり、マスク欠陥、フレア光の増大、解像度の劣化等の影響を抑えつつ、半導体集積回路のゲート又は配線又はホールを高精度かつ加工することができる。

請 求 の 範 囲

- 5 1. 基体を準備する工程と、
現像液に対する溶解性を制御するための極性変化反応基を周囲に複数有するポリマーでない分子を主成分とする感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、
前記感光性有機膜にホールパターン或いはゲートパターンを転写する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。
- 10 2. 前記感光性有機膜は、露光により酸を発生する酸発生基を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電子装置の製造方法。
3. 前記感光性有機膜は熱架橋剤を含み、前記パターンが転写された後、熱処理されることを特徴とする請求項 1 記載の電子装置の製造方法。
- 15 4. 基体を準備する工程と、
現像液に対する溶解性を制御するための極性変化反応基である反応サイトを 4 個以上含み、酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部を包接或いは結合するポリマーでない分子を主成分とする感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、
- 20 前記感光性有機膜にホールパターン或いはゲートパターンを転写する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。
5. 前記酸発生基はフェニル基を含むことを特徴とする請求項 4 記載の電子装置の製造方法。
6. 前記転写は 193 nm 以下の波長を有するエネルギー線を用いて行なわれることを特徴とする請求項 4 記載の電子装置の製造方法。
- 25 7. 前記感光性有機膜は、前記パターンが転写された後、遠紫外光或いは電子線を照射しながら熱処理されることを特徴とする請求項 4 記載の電

子装置の製造方法。

8. 前記感光性有機膜は熱架橋剤を含み、前記パターンが転写された後、熱処理されることを特徴とする請求項4記載の電子装置の製造方法。

5 9. 前記感光性有機膜は、前記パターンが転写された後、超臨界流体を用いて現像されることを特徴とする請求項4記載の電子装置の製造方法。

10 10. 前記極性変化反応基は、前記ポリマーでない分子の周囲に複数設けられていることを特徴とする請求項4記載の電子装置の製造方法。

11. 前記前記ポリマーでない分子は少なくとも、シクロデキストリン、カレックスアレン、多核フェノール、 dendrimer、フラーレン、クラウンエーテル、アンドロステロン、シリコン系モノマー・オリゴマーまたはこれらの誘導体の何れか一つを主要構成要素として含むことを特徴とする請求項4記載の電子装置の製造方法。

12. 基体を準備する工程と、
露光により酸を発生する酸発生基を含み、分子量が5000以下の前記
15 ポリマーでない分子を主成分とし、前記分子の周囲に複数設けられ、保護基で保護された水酸基の脱保護反応により現像液に対する溶解性の制御を行なう感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、193nm以下の波長を有するエネルギー線を用いて所定のパターンを前記感光性有機膜に転写する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。

20 13. 前記所定のパターンは、ホールパターン或いはダマシン配線パターンであることを特徴とする請求項12記載の電子装置の製造方法。

14. 前記酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部は、前記ポリマーでない分子に包接され或いは結合していることを特徴とする請求項12記載の電子装置の製造方法。

25 15. 前記酸発生基はフェニル基を含むことを特徴とする請求項12記載の電子装置の製造方法。

16. 前記ポリマーでない分子は少なくとも、シクロデキストリン、カ
レックスアレン、多核フェノール、デンドリマー、フラーレン、クラウ
ンエーテル、アンドロステロン、シリコン系モノマー・オリゴマーまた
はこれらの誘導体の何れか一つを主要構成要素として含むことを特徴と
5 する請求項12記載の電子装置の製造方法。
17. 基体を準備する工程と、
露光により酸を発生する酸発生基を含み、分子量が5000以下のポリ
マーでない分子を主成分とし、現像液に対する溶解性の制御を前記母核
分子の周囲に複数設けられた反応サイトでのラクトン化反応或いはピコ
10 ナール転移反応で行なう感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、
193 nm以下の波長を有するエネルギー線を用いて所定のパターンを
前記感光性有機膜に転写する工程とを有することを特徴とする電子装置
の製造方法。
18. 前記所定のパターンは、ゲートパターン或いは配線パターンであ
15 ることを特徴とする請求項17記載の電子装置の製造方法。
19. 前記酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部は、前記ポリマ
ーでない分子に包接され或いは結合していることを特徴とする請求項1
7記載の電子装置の製造方法。
20. 前記酸発生基はフェニル基を含むことを特徴とする請求項17記
20 載の電子装置の製造方法。
21. 前記ポリマーでない分子は少なくとも、シクロデキストリン、カ
レックスアレン、多核フェノール、デンドリマー、フラーレン、クラウ
ンエーテル、アンドロステロン、シリコン系モノマー・オリゴマーまた
はこれらの誘導体の何れか一つを主要構成要素として含むことを特徴と
25 する請求項17記載の電子装置の製造方法。
22. 絶縁膜が形成された基体を準備する工程と、

酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部を包接或いは結合し、現像液に対する溶解性を制御するための極性変化反応基を有し、分子量が5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とする感光性有機膜を前記絶縁膜が形成された基体上に形成する工程と、

- 5 前記感光性有機膜に所定のパターンを転写する工程と、
前記感光性有機膜をマスクにして前記絶縁膜をエッチングし、開口パターンを形成する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。

23. 金属膜又は半導体膜が形成された基体を準備する工程と、
酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部を包接或いは結合し、現像液に対する溶解性を制御するための極性変化反応基を有し、分子量が5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とする感光性有機膜を前記絶縁膜が形成された基体上に形成する工程と、

- 10 前記感光性有機膜に所定のパターンを転写する工程と、
前記感光性有機膜をマスクにして前記金属膜又は半導体膜をエッチングし、島状に残す工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。

- 15 24. 基体を準備する工程と、
酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部を包接或いは結合し、溶解性を獲得する確率が0.1から0.9へ変化する遷移領域の幅よりも寸法が小さく、現像液に対する溶解性を制御するための極性変化反応基である反応サイトを含む確定した分子量を有する分子を主成分とする感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、

前記感光性有機膜にホールパターン或いはゲートパターンを転写する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。

- 25 25. 基体を準備する工程と、
酸発生基を含む酸発生分子の少なくとも一部を包接或いは結合され、分子量が5000以下であり、現像液に対する溶解性を制御するための極

性変化反応基である反応サイトを含む確定した分子量を有する分子を主成分とする感光性有機膜を前記基体上に形成する工程と、
前記感光性有機膜にホールパターン或いはゲートパターンを転写する工程とを有することを特徴とする電子装置の製造方法。

- 5 26. 放射線照射により酸触媒を生じる酸発生基を含み、前記酸触媒により極性変換反応を生じる4以上の確定した数の反応基を含む5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とし、前記反応基間の平均距離（反応基濃度の3乗根の逆数）が前記基板上に形成するパターンの最小寸法の1%以下であり、放射線照射により前記酸触媒を生じる酸発生
10 基間の平均距離（酸発生基濃度の3乗根の逆数）が前記最小寸法の3%以下である感放射線組成物を用いてパターン形成を行なうことを特徴とする電子装置の製造方法。

27. 酸触媒により極性変換反応を生じる4以上の確定した数の反応基と、5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とし、かつ重
15 量比10%以上の酸発生剤を含む感放射線組成物を用いてパターン形成を行なうことを特徴とする電子装置の製造方法。

28. 放射線照射により酸触媒を生じる酸発生基を含み、前記酸触媒により極性変換反応を生じる4以上の確定した数の反応基を含む5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とし、前記酸発生基を含む酸
20 発生剤分子が前記分子に包接されるか、又は、前記酸発生基は前記分子に結合される感放射線組成物を用いてパターン形成を行なうことを特徴とする電子装置の製造方法。

29. 前記分子は、シクロデキストリン、カレックスアレン、多核フェノール、 dendrimer、フラーレン、クラウンエーテル、アンドロステ
25 ロン、シリコン系モノマー・オリゴマーの誘導体であることを特徴とする請求項26乃至28の何れかに記載の電子装置の製造方法。

30. 前記極性変換反応は、酸触媒反応によるラクトン化反応、ピコナール転移等のカルビノール分子内脱水反応により、親水性から疎水性に極性変化する反応であることを特徴とする請求項26乃至28の何れか一に記載の電子装置の製造方法。

- 5 31. 前記極性変換反応は、酸触媒反応により、非極性保護基で保護置換された水酸基の脱保護反応により、疎水性から親水性に極性変化する反応であることを特徴とする請求項26乃至28の何れか一に記載の電子装置の製造方法。

- 10 32. 基板上に形成した感放射線組成物薄膜にパターン化した放射線を照射した後に現像することにより前記基板上にパターンを形成する電子装置の製造方法において、

前記感放射線組成物は、酸触媒により極性変換反応を生じる反応基を含む5000以下の確定した分子量を有する分子を主成分とする感放射線組成物であって、

- 15 放射線照射により生じた酸触媒間の平均距離（酸濃度の3乗根の逆数）が前記最小寸法の5%以下で、かつ前記酸触媒の照射から現像までの間の前記感放射線組成物薄膜内部における拡散長が前記最小寸法の1%以下であるか、又は、前記分子1個の溶解性を変化させるのに必要な反応数が4以上であることを特徴とする電子装置の製造方法。

- 20 33. 前記放射線照射は、波長5～15nmの極紫外（EUV）光、電子線、F₂レーザ光、又はArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項32記載の電子装置の製造方法。

34. 前記感放射線組成物は、照射部の溶解性が低下するネガ型であり、前記放射線透過部の面積率が非透過部より小さなダークフィールドマスクを介して電子線縮小投影露光するか、又は、前記放射線反射部の面積率が非反射部より小さなダークフィールドマスクを介して極紫外（EUV）
- 25

光縮小投影露光することにより、前記基板上にトランジスタのゲートパターンを形成することを特徴とする請求項 3 2 記載の電子装置の製造方法。

- 3 5 . 前記感放射線組成物は、照射部の溶解性が増大するポジ型であり、
- 5 前記放射線透過部の面積率が非透過部より小さなダークフィールドマスクを介して電子線縮小投影露光するか、又は、前記放射線反射部の面積率が非反射部より小さなダークフィールドマスクを介して極紫外(EUV)光縮小投影露光することにより、前記基板上に配線用の溝パターンを形成することを特徴とする請求項 3 2 記載の電子装置の製造方法。
- 10 3 6 . 前記放射線照射の後、DUV、EBキュアリングを行なう工程を含むことを特徴とする請求項 3 2 記載の電子装置の製造方法。
- 3 7 . 前記放射線照射の後、超臨界現象を行なう工程を含むことを特徴とする請求項 3 2 記載の電子装置の製造方法。

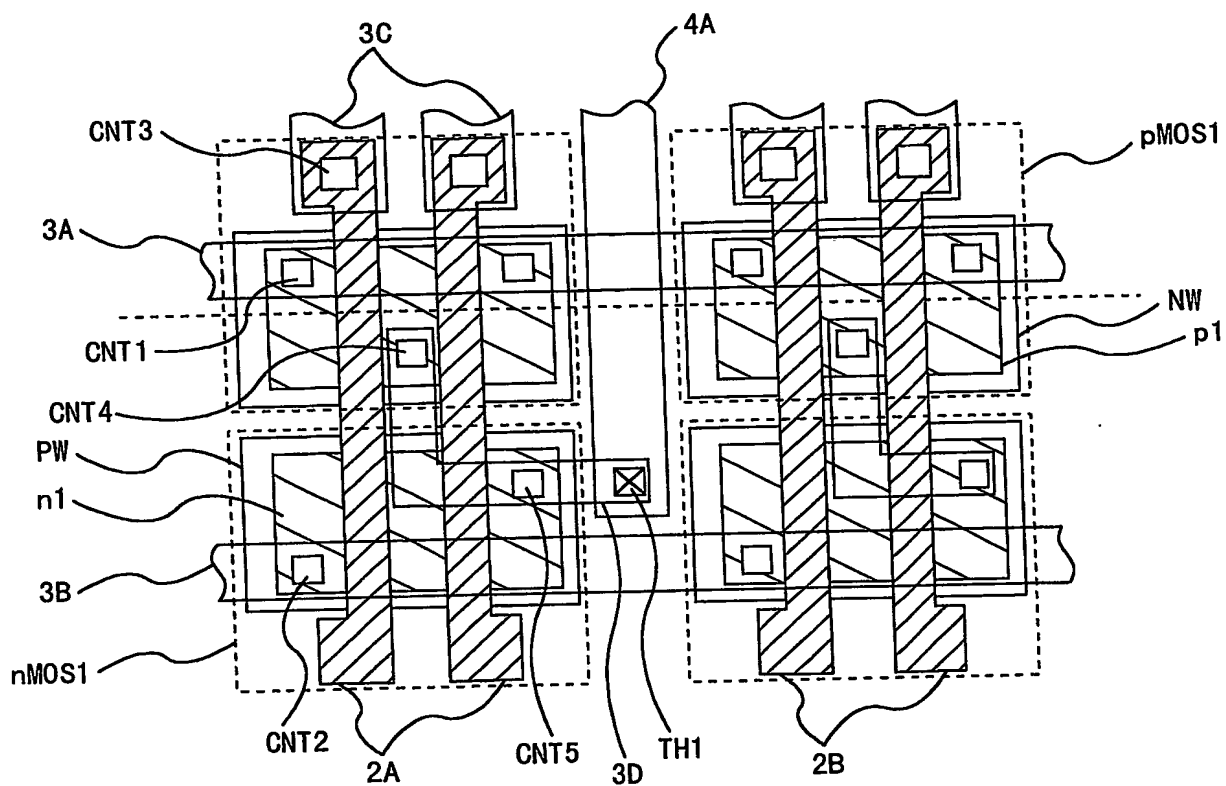
15

20

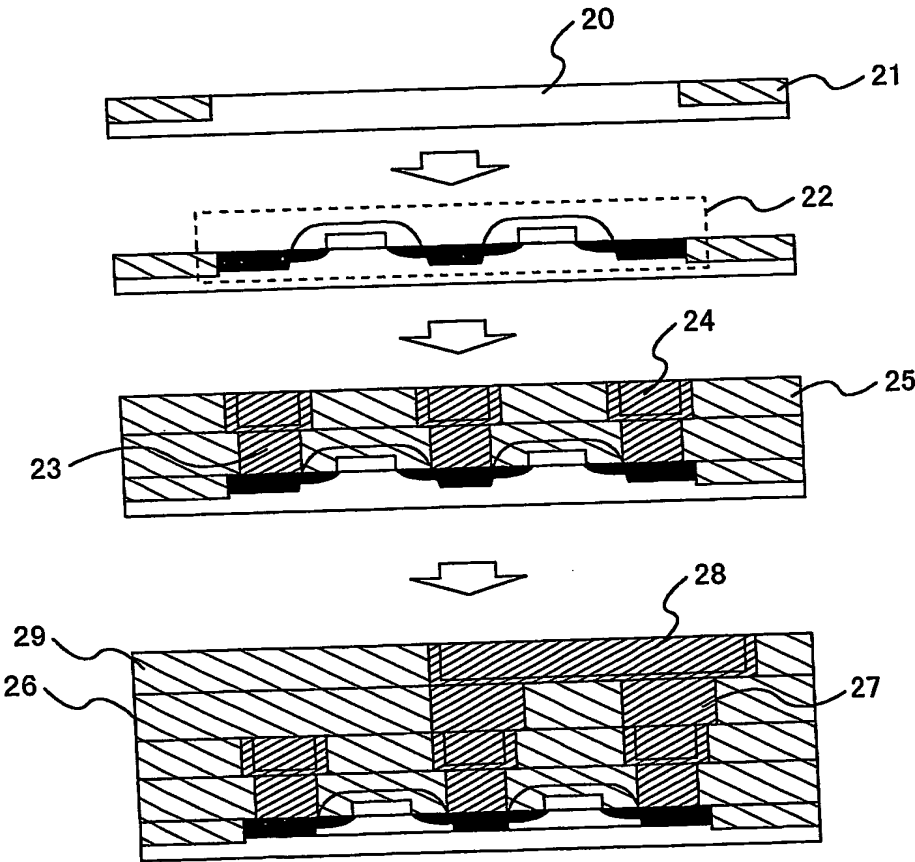
25

1 / 1 0

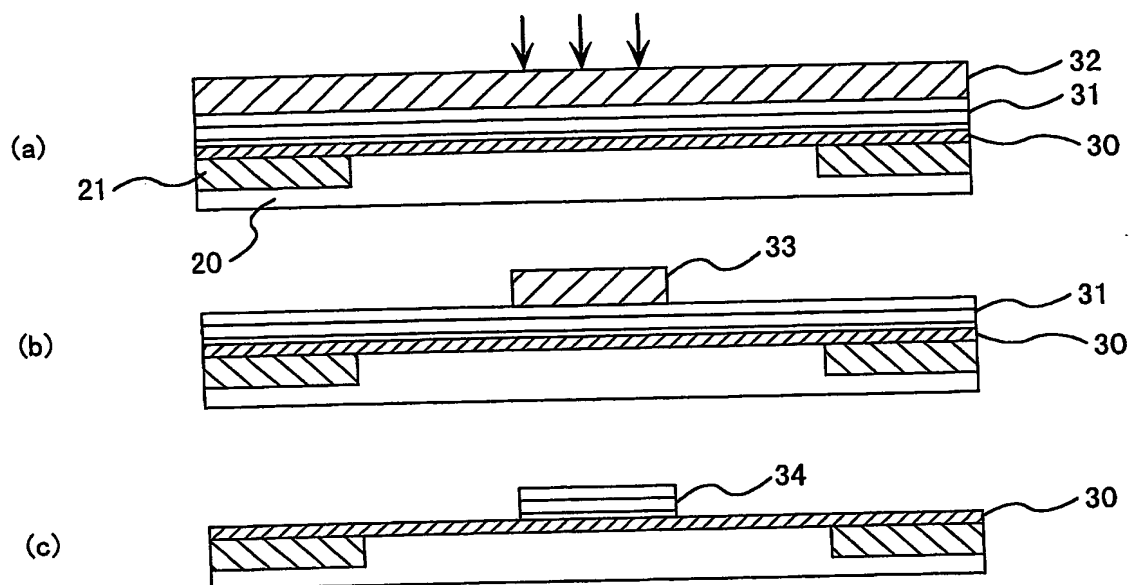
第 1 図



第 2 図

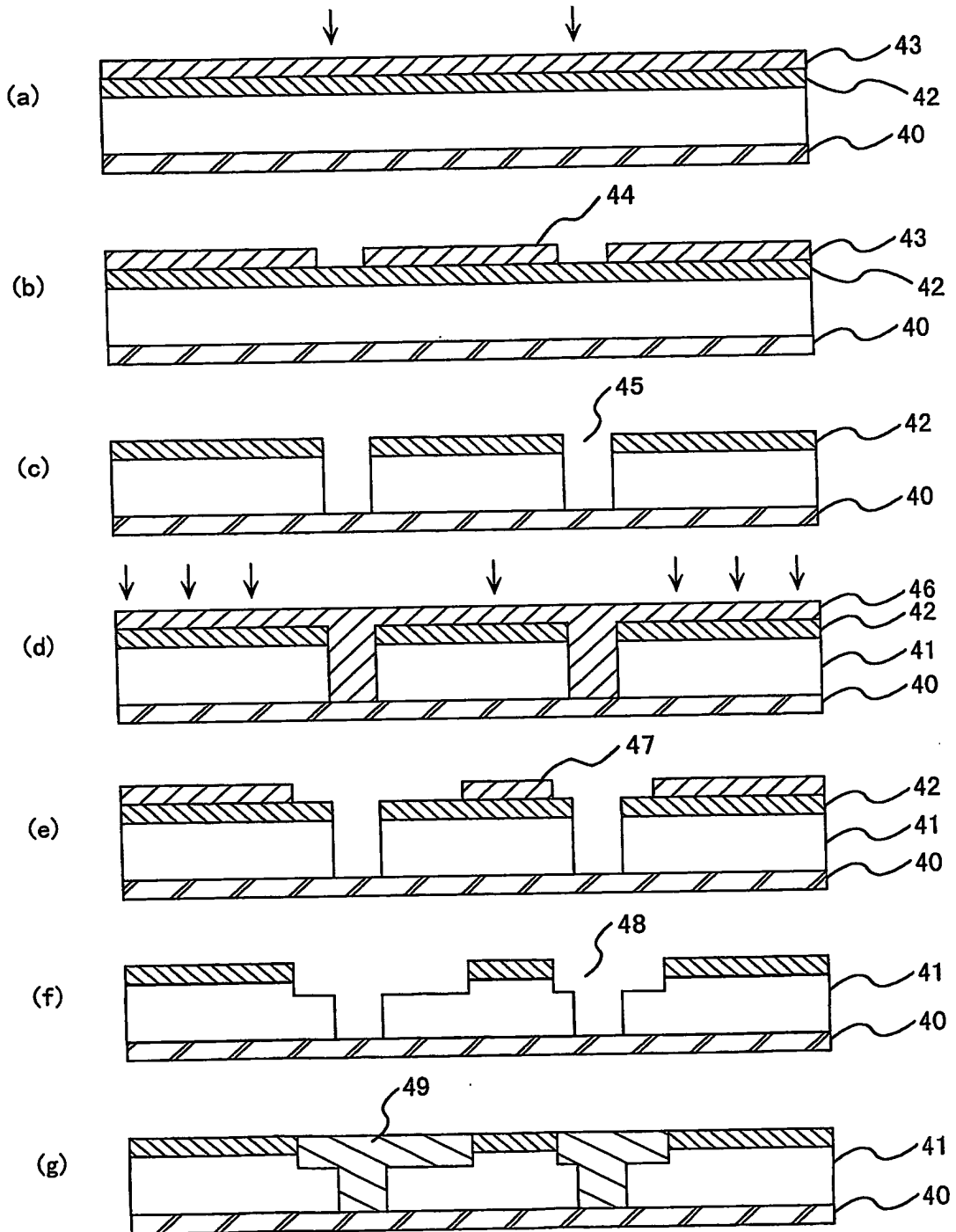


第 3 図



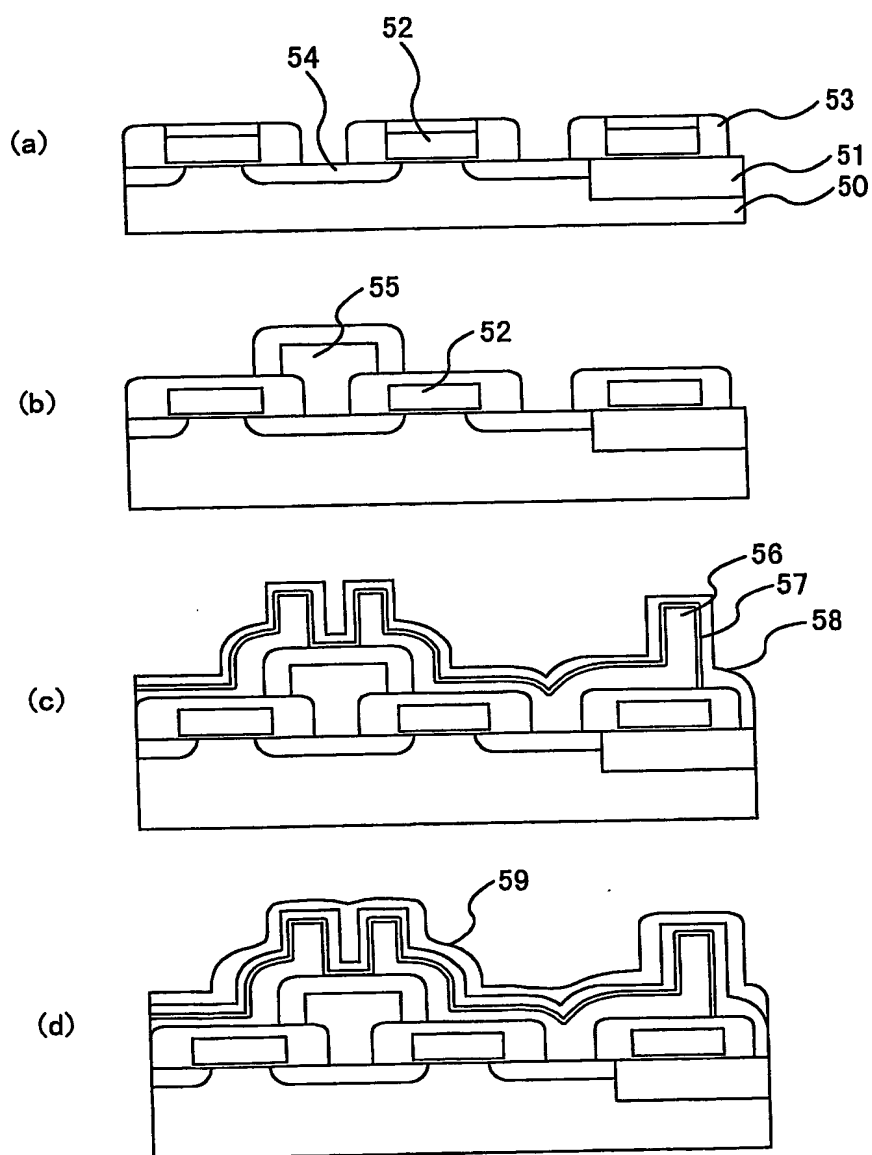
4 / 1 0

第 4 図



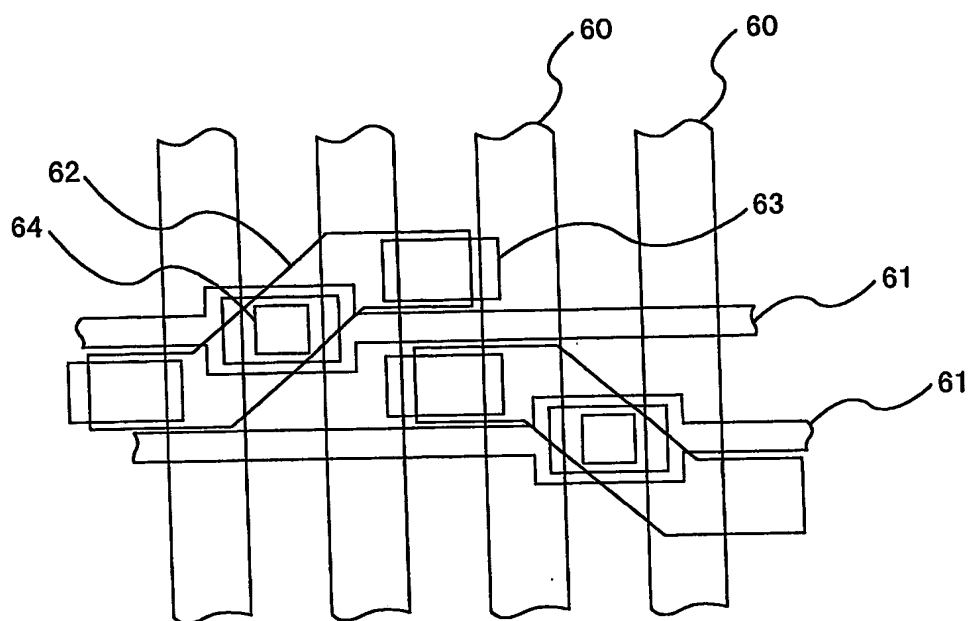
5 / 1 0

第 5 図



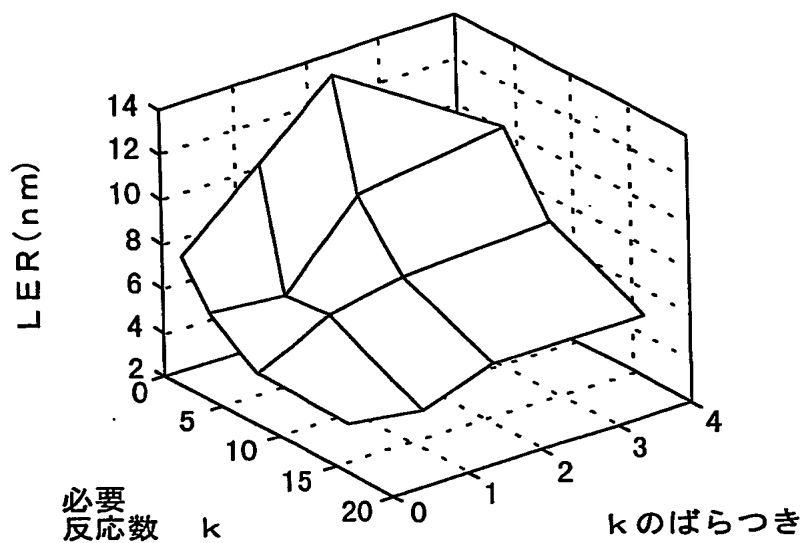
6 / 1 0

第 6 図

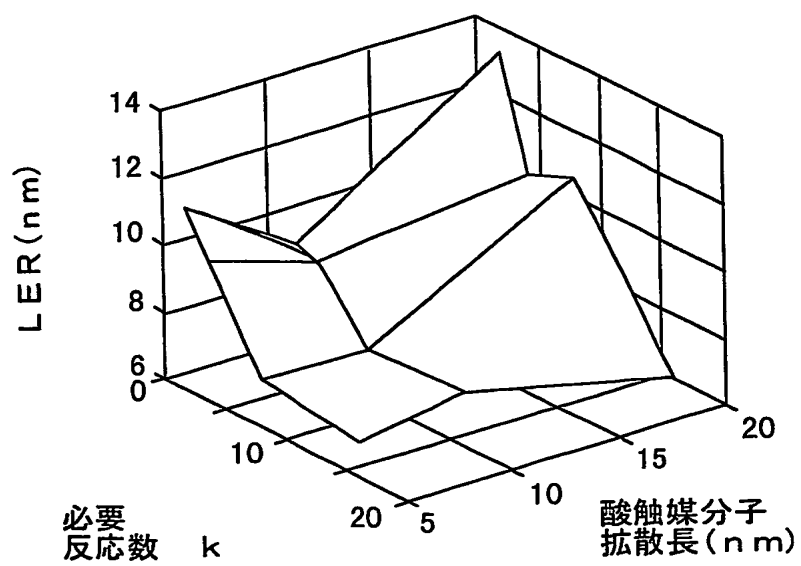


7/10

第7図

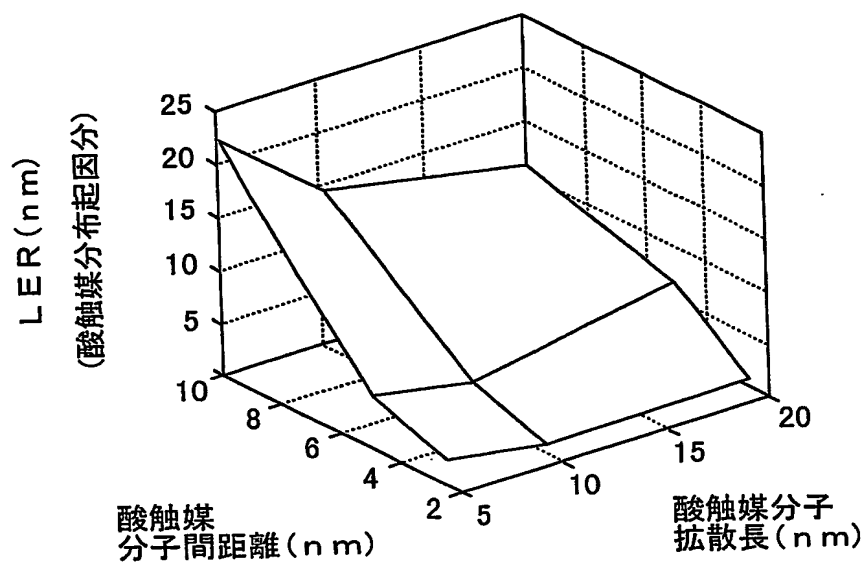


第8図



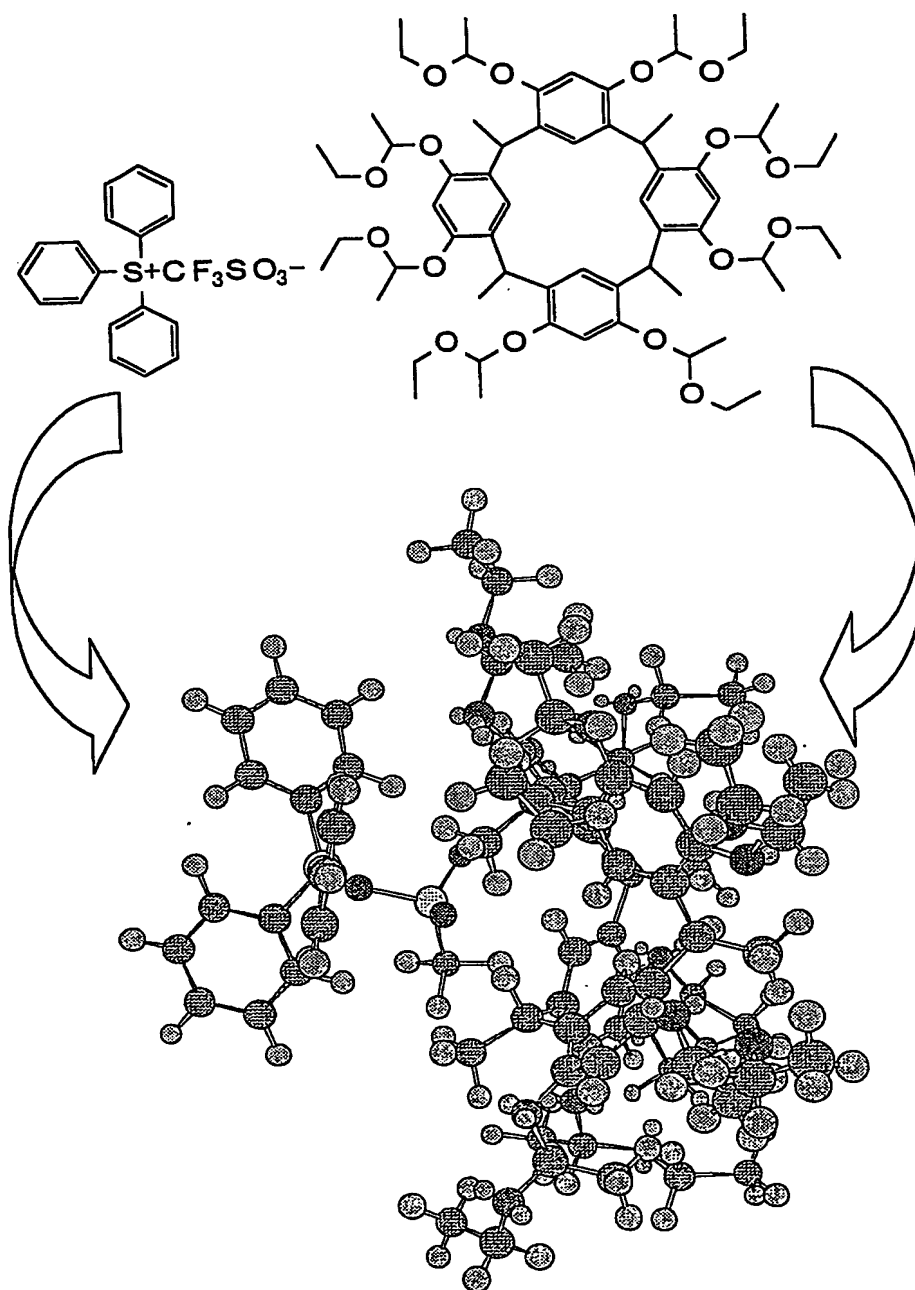
8 / 10

第9図



9 / 10

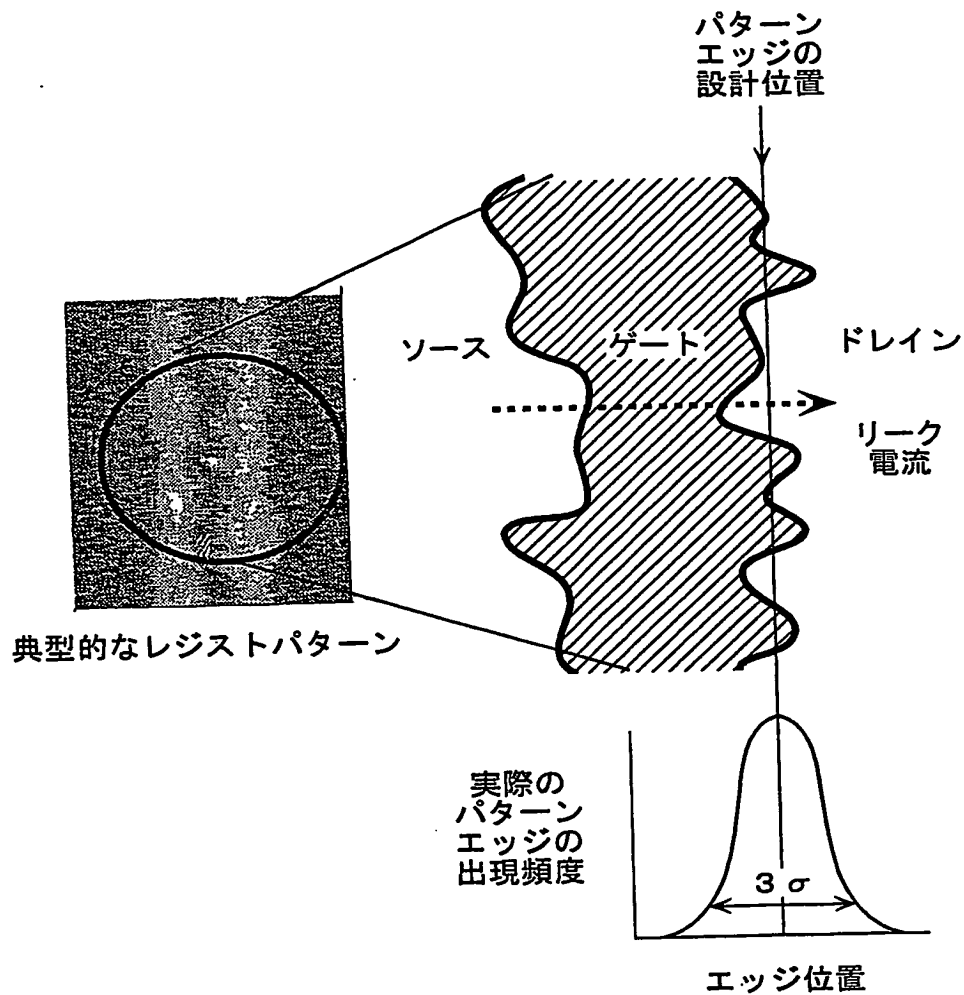
第10図



BEST AVAILABLE COPY

10/10

第11図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, G03F7/004, H01L21/3213, G03F1/08, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/039, G03F7/004, H01L21/3213, G03F1/08, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-310545 A (JSR Corp.), 24 November, 1998 (24.11.98),	1-8, 10-16, 22-29, 31-33
Y	Full text	9, 34-37
A	(Family: none)	17-21, 30
X	US 6197473 B1 (Kabushiki Kaisha Toshiba), 06 March, 2001 (06.03.01),	1-8, 10-16, 22-29, 31-33
Y	Full text; all drawings	9, 34-37
A	& JP 11-153863 A	17-21, 30
X	JP 11-109613 A (JSR Corp.), 23 April, 1999 (23.04.99),	1-8, 10-16, 22-29, 31-33
Y	Full text; all drawings	9, 34-37
A	(Family: none)	17-21, 30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2002 (23.10.02)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07760

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-322656 A (JSR Corp.), 24 November, 1999 (24.11.99), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 4, 5, 10, 11, 22-29, 31, 32 3, 6-9, 12-16 17-21, 30, 33-37
X Y A	JP 2000-352821 A (Hitachi, Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
X Y A	JP 2001-255655 A (Hitachi, Ltd.), 21 September, 2001 (21.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
X Y A	JP 2001-235861 A (Hitachi, Ltd.), 31 August, 2001 (31.08.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
Y A	JP 4-52648 A (Fujitsu Ltd.), 20 February, 1992 (20.02.92), Full text; all drawings (Family: none)	7, 36, 37 1-6, 8-35
Y A	JP 8-222508 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Full text (Family: none)	9, 37 1-8, 10-36
Y A	JP 2000-89464 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), Full text; all drawings (Family: none)	33-37 1-32
Y A	US 2002/0081501 A1 (Hitachi, Ltd.), 27 June, 2002 (27.06.02), Full text; all drawings & JP 2002-196469 A	33-37 1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/039, G03F7/004, H01L21/3213, G03F1/08,
H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/039, G03F7/004, H01L21/3213, G03F1/08,
H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 10-310545 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 11. 24, 全文, (ファミリーなし)	1-8, 10-16, 22-29, 31-33 9, 34-37 17-21, 30
X Y A	US 6197473 B1 (Kabushiki Kaisha Toshiba) 2001. 03. 06, 全文全図 & JP 11-153863 A	1-8, 10-16, 22-29, 31-33 9, 34-37 17-21, 30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
前田 佳与子



2M 9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 11-109613 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 04. 23, 全文全図, (ファミリーなし)	1-8, 10-16, 22-29, 31-33 9, 34-37 17-21, 30
X Y A	J P 11-322656 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 11. 24, 全文全図, (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 10, 11, 22-29, 31, 32 3, 6-9, 12-16 17-21, 30, 33-37
X Y A	J P 2000-352821 A (株式会社日立製作所) 2000. 12. 19, 全文全図, (ファミリーなし)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
X Y A	J P 2001-255655 A (株式会社日立製作所) 2001. 09. 21, 全文全図, (ファミリーなし)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
X Y A	J P 2001-235861 A (株式会社日立製作所) 2001. 08. 31, 全文全図, (ファミリーなし)	1-8, 10-30, 32, 33 9, 34-37 31
Y A	J P 4-52648 A (富士通株式会社) 1992. 02. 20, 全文全図, (ファミリーなし)	7, 36, 37 1-6, 8-35
Y A	J P 8-222508 A (富士写真フイルム株式会社) 1996. 08. 30, 全文, (ファミリーなし)	9, 37 1-8, 10-36
Y A	J P 2000-89464 A (松下電器産業株式会社) 2000. 03. 31, 全文全図, (ファミリーなし)	33-37 1-32
Y A	US 2002/0081501 A1 (Hitachi, Ltd.) 2002. 06. 27, 全文全図 & J P 2002-196469 A	33-37 1-32